

Bildung und Stabilität von Phasen aus Li, Sn, Si und C

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Ing. Martin Drüe, geboren am 10.10.1986 in Ilmenau

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Markus Rettenmayr

Otto-Schott-Institut für Materialforschung
Friedrich-Schiller-Universität Jena

2. Prof. Dr. rer. nat. Hans Jürgen Seifert (Korreferent)

Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik
Karlsruher Institut für Technologie

3. Prof. Dr.-Ing. Torsten Markus

Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik
Hochschule Mannheim

Tag der Disputation: 09.05.2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Stand des Wissens	4
2.1	Struktur und Darstellung von Li-Graphit-Interkalationsphasen	4
2.2	Bedeutung des Phasendiagrammes für die Auswahl von Anodenmaterialien	8
2.3	Binäre Subsysteme des Systems Li-Sn-Si-C	10
2.4	Gefüge- und Strukturuntersuchungen von Li-Legierungen	14
2.5	Auswahl der zu untersuchenden Probenzusammensetzungen für die Bestimmung von Phasengleichgewichten	16
2.6	Zielstellung der Arbeit	17
3	Material und Methoden	18
3.1	Ermittlung der zu untersuchenden binären und ternären Probenzusammensetzungen	18
3.1.1	System Li-C	18
3.1.2	Ternäre Systeme	19
3.1.3	Einstellen der ternären Zusammensetzungen	21
3.2	Synthese von binären Li-Legierungen	22
3.2.1	Li-C-Legierungen	24
3.2.2	Li-Si-Legierungen	25
3.2.3	Li-Sn-Legierungen	26
3.3	Untersuchung von Phasenstabilitäten und –umwandlungen	27
3.3.1	Langzeitwärmebehandlungen	27
3.3.2	DSC-Untersuchungen	31
3.4	Gefüge- und Strukturcharakterisierung	32
3.4.1	Materialographische Probenpräparation der Li-GICs	32
3.4.2	Phasenidentifikation mittels Röntgendiffraktometrie (XRD)	34
3.4.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	36
4	Ergebnisse	39
4.1	Untersuchungen im System Li-C	39
4.1.1	Ausgangsmaterialien	39
4.1.2	Thermodynamische Stabilität von Li-C-Legierungen	40

4.1.3	Phasenbildung in Li-GICs	44
4.2	Untersuchung von Phasengleichgewichten in den ternären Systemen	51
4.2.1	Charakterisierung der binären Ausgangsmaterialien	51
4.2.2	Li-Si-C	53
4.2.3	Li-Sn-C	64
4.2.4	Li-Sn-Si	73
5	Diskussion	78
5.1	Phasenbildung im System Li-C	78
5.1.1	Li-Graphit-Interkalationsphasen (Li-GICs)	78
5.1.2	Thermodynamische Stabilität der Phasen im System Li-C	87
5.2	Phasenbildung in den ternären Systemen	89
5.2.1	Li-Si-C	89
5.2.2	Li-Sn-Si	93
5.2.3	Li-Sn-C	95
6	Zusammenfassung	99

1 Einleitung

Lithium-Ionen-Akkumulatoren finden heutzutage in einer Vielzahl von mobilen elektronischen Geräten, wie Laptops und Mobiltelefonen, Anwendung. Im Vergleich zu Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren zeichnen sie sich durch eine hohe Energiedichte, hohe Lebensdauer und geringe Selbstentladung aus. Für zukünftige Anwendungen u. a. im Bereich Elektromobilität ist jedoch eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften notwendig, insbesondere eine weitere Steigerung der Energiedichte sowie eine Verkürzung der Ladezeit. Diese Eigenschaften hängen wesentlich von den verwendeten Elektrodenmaterialien ab, wobei heutzutage Li-Metalloxide als Kathoden- und Graphit als Anodenwerkstoff zum Einsatz kommen. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen spezifischen Kapazität von Graphit (372 mAh/g) gilt insbesondere die Erforschung neuer Anodenmaterialien als notwendiger Schritt bei der Verbesserung der Batterieeigenschaften.

Für eine gezielte Verbesserung der Anodenmaterialien ist die genaue Kenntnis der Phasendiagramme der in Frage kommenden Materialien mit Li erforderlich. Dafür wiederum müssen die Phasengleichgewichte und Phasenbildungsprozesse in diesen Systemen aufgeklärt werden. Weder für die bereits als Anodenmaterial zum Einsatz kommenden Li-C-Legierungen noch für potentielle alternative Elektrodenmaterialien aus den ternären Systemen Li-Si-C, Li-Sn-C und Li-Sn-Si sind diese Phasengleichgewichte und Phasenbildungsprozesse hinreichend erforscht, was folglich auch für die Phasendiagramme dieser Systeme gilt. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit im Rahmen eines Verbundprojektes im DFG-Schwerpunktprogramm 1473 „Werkstoffe mit neuem Design für verbesserte Lithium-Ionen-Akkumulatoren“ (WeNDeLIB) systematisch Phasenbildungsprozesse in Subsystemen des quaternären Systems Li-Sn-Si-C untersucht. Dabei liegt ein Schwerpunkt auf den technisch relevanten Li-C-Legierungen, insbesondere den Li-Graphit-Interkalationsphasen, welche sich in Li-Ionen-Akkus während der Auf- und Entladeprozesse bilden. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung der ternären Systeme Li-Si-C, Li-Sn-C und Li-Sn-Si. Es werden verschiedene Zusammensetzungen mit Hilfe von thermischer Analyse und Wärmebehandlungsexperimenten untersucht, wobei für die Charakterisierung der Legierungen Röntgendiffraktometrie, Gefügeuntersuchungen und Transmissionselektronenmikroskopie zum Einsatz kommen.

2 Stand des Wissens

2.1 Struktur und Darstellung von Li-Graphit-Interkalationsphasen

In Abbildung 1 ist der Aufbau eines Li-Ionen-Akkumulators schematisch dargestellt. Während der Auflade- und Entladeprozesse der Akkumulatoren bewegen sich Li-Ionen durch den Elektrolyten von der Kathode zur Anode bzw. umgekehrt. Dabei werden Li-Ionen in die Kristallstrukturen der Elektrodenmaterialien reversibel ein- und ausgelagert. Weisen die Elektrodenmaterialien, wie in Abbildung 1 dargestellt, eine Schichtstruktur auf, werden die Begriffe Interkalation für die Li-Einlagerung und Deinterkalation für die Li-Auslagerung verwendet [1]. Als Kathodenmaterialien kommen meist Li-haltige Metalloxide wie z.B. LiCoO_2 oder LiMnO_2 zum Einsatz [2-4]. Auf der Anodenseite wird gegenwärtig fast ausschließlich Graphit als aktives Material verwendet. Während des Aufladeprozesses der Batterie diffundieren Li-Ionen in die Zwischenräume zwischen den Graphenlagen des Graphits [4-6] und bilden sogenannte Li-Graphit-Interkalationsphasen (engl. Lithium Graphite Intercalation Compounds, kurz Li-GICs). Maximal ein Atom je sechs Kohlenstoffatome kann in die Graphitstruktur interkaliert werden, was einer Li-GIC mit der Stöchiometrie LiC_6 entspricht [1, 4, 5, 7, 8]. Die Herstellung dieser Phasen wurde erstmals von *Herold et al.* [9] dokumentiert.

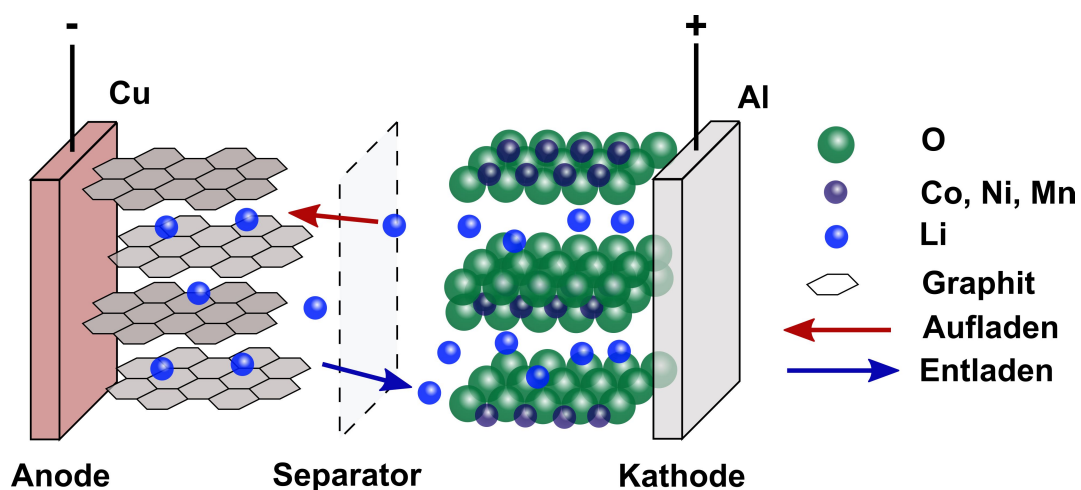


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Li-Ionen-Akkumulators.

Bei der Li-Interkalation treten verschiedene Stadien (engl. „stages“) auf, welche vom Li-Gehalt abhängig sind [4, 8]. Charakterisiert werden diese stages neben dem Li-Gehalt durch die Anzahl an Graphenlagen, die zwischen zwei Li-Lagen liegen. Im Falle von LiC_6 liegt eine Graphenlage zwischen zwei Li-Lagen. Deshalb wird diese Phase auch als „stage 1“ bezeichnet

[8, 10, 11]. Charakteristisch für diese Phase sind eine goldgelbe Farbe sowie eine Überstruktur der Li-Atome innerhalb der mit Li besetzten Ebene, die sich durch um den Faktor $\sqrt{3}$ größere Gitterparameter im Vergleich zur Einheitszelle von Graphit auszeichnet ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur) [8, 12, 13]. Die Interkalation des Li bewirkt eine Aufweitung der Abstände zwischen den Graphenlagen [4, 7] und eine Veränderung der Stapelfolge derselben von ABABA in Graphit zu AAAAA in LiC_6 (Abbildung 2a und b) [1, 8, 10, 14, 15], so dass die C-Atome der Graphenlagen direkt übereinander angeordnet sind. Die möglichen Gitterplätze des Li befinden sich auf halber Höhe zwischen den Zentren der Hexagone der darüber und darunter liegenden Graphenlagen (Abbildung 2b und c) [8]. Jeder mit Li besetzte Gitterplatz ist von sechs unbesetzten Gitterplätzen umgeben (Abbildung 2c) [4, 8, 16]. Durch diese Anordnung entsteht die oben erwähnte Überstruktur des Li.

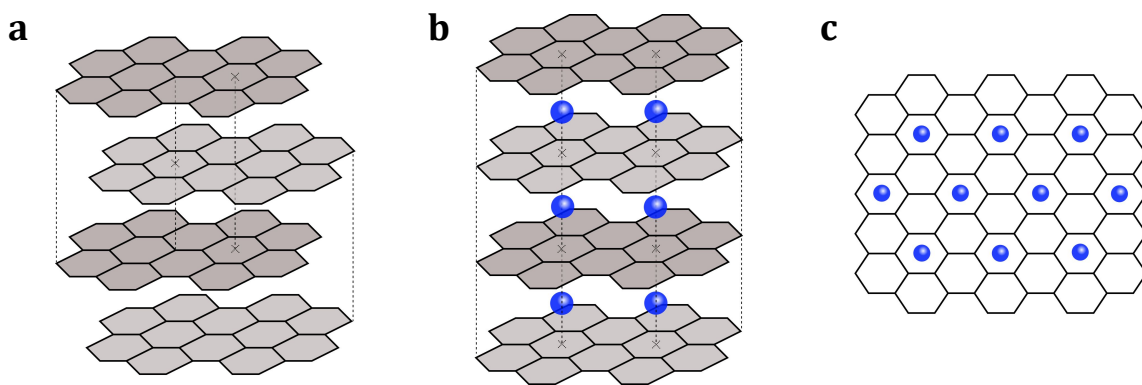


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Struktur von a) Graphit mit ABABA Stapelfolge der Graphenlagen; b) LiC_6 mit AAAAA Stapelfolge und interkalierten Li-Ionen (blau); c) Projektion entlang der c-Achse mit Li-Positionen in LiC_6 .

Stage 2 tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf. Beide weisen zwei Graphenlagen zwischen zwei mit Li besetzten Schichten auf, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich Farbe und Überstruktur. Dieselbe $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur wie in LiC_6 wurde für die Li-reichere der beiden Modifikationen beobachtet [17-20], welche auch als LiC_{12} bezeichnet wird und eine charakteristische rote [13, 21, 22] oder violette [23] Farbe aufweist. Die Li-ärmere Modifikation von stage 2 zeigt eine blaue Färbung [22, 24], weist keine Li-Überstruktur auf [18-20, 24, 25] und wird in der Literatur als „dilute stage 2“ bezeichnet [24, 26] (siehe Abbildung 3). In dieser Modifikation haben die Graphenlagen eine AABBA-Stapelfolge [13, 20, 24], während die geordnete LiC_{12} -Modifikation eine AAAAA-Stapelfolge wie LiC_6 aufweist. Weitere Stadien, wie stage 3, stage 4 [5, 15, 27, 28] oder stage 8 [29] ohne Li-Überstruktur sind in der Literatur dokumentiert. Die Li-GICs verhalten sich bei den entsprechenden Li-Gehalten ab stage 3 wie ein Li-C-Mischkristall [13, 28, 30-33]. Bei sehr niedrigen Li-

Konzentrationen tritt ein „dilute stage 1“ auf, bei der Li-Ionen in der Graphitstruktur gleichmäßig verteilt sind [13, 14, 26, 34].

Aus der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Li-GICs bekannt. Die erstmalige Herstellung gelang durch Reaktion von Li-Dampf und Graphit [7-9, 35]. Außerdem wurden Li-GICs mit unterschiedlichen Li-Gehalten durch Reaktion von Graphit mit schmelzflüssigem Li [36] bzw. einem Na-Li-Gemisch [17, 37] gewonnen. In der Literatur wird zudem die Herstellung mittels Verpressen von Li- und Graphitpulver und anschließender Wärmebehandlung beschrieben [8, 11]. Ein weiteres Syntheseverfahren ist das elektrochemische Interkalieren von Li in Graphitelektroden [5, 14, 15, 20], welches eine sehr gezielte Einstellung der Li-Konzentration ermöglicht [24]. Diese Methode wird sehr häufig verwendet, um die Bildung der verschiedenen Li-GICs in Batterien zu untersuchen. Zu diesem Zweck kommen meistens *in-situ*-Beugungsexperimente wie z.B. Röntgenbeugung [14, 20, 24, 27, 29, 38, 39] und Neutronenbeugung [28, 31-33, 40-43] zum Einsatz, bei denen die Bildung der verschiedenen Phasen während des Auf- und Entladens von Batteriezellen untersucht wird.

In einigen der oben genannten Arbeiten wurde beobachtet, dass für Li-Gehalte zwischen denen von LiC_6 und LiC_{12} während der elektrochemischen Li-Interkalation nicht genau dieselben Diffraktogramme erhalten werden wie während der Li-Deinterkalation [16, 38, 39], was auf Unterschiede in den gebildeten Kristallstrukturen hinweist. Als eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wurde die Bildung von verschiedenen Übergangsstadien („intermediate stages“) zwischen stage 1 und 2 diskutiert. *Yazami et al.* [39] beschreiben für die Li-Interkalation mehrere mögliche Übergangsstadien (siehe Abbildung 3):

- 1) „pseudo stage 1“: Die unbesetzten möglichen Li-Positionen in LiC_{12} werden schrittweise mit Li aufgefüllt, wobei die Li-Ionen in den zuvor unbesetzten Schichten zufällig verteilt sind.
- 2) „superdense stage 2“: In die bereits mit Li besetzten Zwischenräume in LiC_{12} werden zusätzlich noch weitere Li-Ionen interkaliert.
- 3) „fractionary stages“: Einzelne Zwischenräume sind nicht mit Li-Ionen besetzt (z.B. stage 4/3; nach drei mit Li besetzten Schichten folgt eine unbesetzte).

Die experimentellen Beobachtungen in der oben genannten Arbeit ließen auf die Bildung von superdense stage 2 während des Li-Interkalationsprozesses schließen. In einer auf diese Erkenntnisse aufbauenden Arbeit [16] wurde hingegen berichtet, dass die Bildung eines der „pseudo stage 1“ ähnlichen, geordneten „stage2i“ am wahrscheinlichsten ist. Dieses

zeichnet sich dadurch aus, dass Li in die leeren Zwischenräume von LiC_{12} auf feste Gitterplätze interkaliert wird.

Für die Deinterkalation wurde die Bildung eines „dilute Li layers stage 1“ beschrieben, bei dem die Li-Ionen gleichmäßig aus allen besetzten Zwischenräumen deinterkaliert werden, so dass die Überstruktur des LiC_6 verlorengeht, die Li/C-Stapelfolge jedoch beibehalten wird. Die Struktur dieses „dilute Li layers stage 1“ ist sehr ähnlich dem oben beschriebenen „dilute stage 1“, allerdings ist der Li-Gehalt höher [39]. Alle hier erwähnten Übergangsstadien für Li-Gehalte zwischen denen von LiC_6 und LiC_{12} sind in Abbildung 3 zusammengefasst.

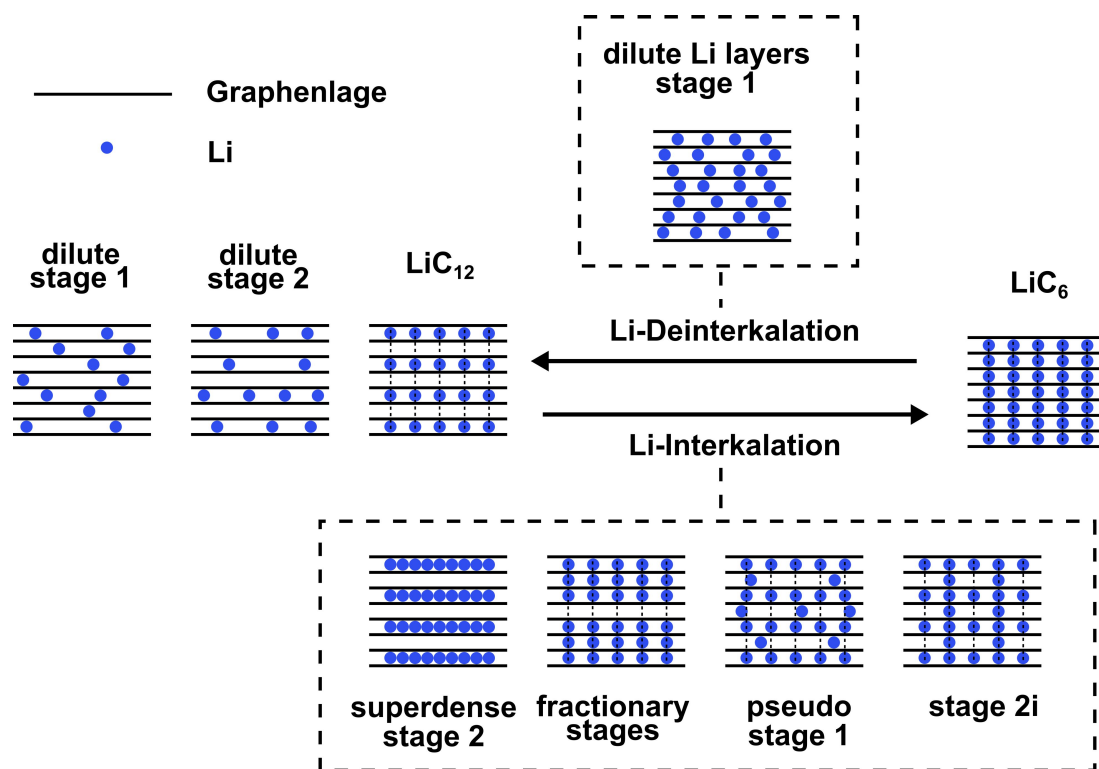


Abbildung 3: Li-Graphit-Interkalationsphasen, verschiedene mögliche Stadien (stages), geordnet nach steigendem Li-Gehalt von links nach rechts. Li-Überstrukturen sind durch gestrichelte senkrechte Linien verdeutlicht.

Die Bildung von Übergangsstadien, deren Strukturen allerdings teilweise von den oben genannten abweichen, wurde auch in anderen Arbeiten beschrieben [44-46]. *Chevalier et al.* [47] führten *in-situ*-NMR-Messungen während der elektrochemischen Li-Interkalation in Graphit durch, wobei die experimentellen Bedingungen denen von *Yazami et al.* [39] entsprachen. Die Bildung der beschriebenen Übergangsstadien konnte jedoch nicht zweifelsfrei bestätigt werden. Demzufolge wird der Prozess der Li-Interkalation und -Deinterkalation in dieser Arbeit für Li-Konzentrationen zwischen denen von LiC_6 und LiC_{12} als symmetrisch beschrieben [47]. Weitere Arbeiten, die *in-situ*-Neutronenbeugung [43, 48, 49] oder

Röntgenbeugung im Synchrotron [44] an Li-Batteriezellen durchführten, berichten ebenfalls von einer symmetrischen Phasenbildung während der Li-Interkalation- und –Deinterkalation für Li-Konzentrationen zwischen denen von LiC_6 und LiC_{12} . Der Verlauf der Phasenbildung einschließlich der Bildung von Übergangsstadien während der Interkalation und Deinterkalation von Li ist allerdings von vielen Einflussfaktoren abhängig, wie z.B. der Lade- und Entladegeschwindigkeit der untersuchten Batteriezellen [48, 50], der Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten [51], dem anliegenden Strom [52] oder der Betriebstemperatur [53, 54], und daher nach wie vor Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen.

2.2 Bedeutung des Phasendiagrammes für die Auswahl von Anodenmaterialien

In einem Li-Ionen-Akkumulator finden während des Auf- und Entladens chemische Reaktionen statt, bei denen sich der Li-Gehalt der Elektrodenmaterialien verändert. Dies wiederum führt zu einer Umwandlung der in den Elektroden vorliegenden Phasen, wie z.B. bei der Bildung der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Li-GICs aus Graphit und Li. Mit den Zusammensetzungen der Elektroden ändern sich ebenfalls die Elektrodenpotentiale [1]. Die treibenden Kräfte der während des Auf- und Entladens in den Elektroden stattfindenden Umwandlungsreaktionen werden durch die Differenz der Gibbs-Energien der Reaktionsprodukte und der Ausgangsstoffe, ΔG , festgelegt [55]. Diese Differenz der Gibbs-Energien steht, wenn ein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, über Gleichung (1) wiederum in direktem Zusammenhang mit der Zellspannung E , welche sich aus der Differenz der beiden Elektrodenpotentiale an Kathode und Anode ergibt.

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E \quad (1)$$

Bei den Größen F und z handelt es sich um die Faraday-Konstante und die Anzahl der während der Reaktion ausgetauschten Elektronen. Gleichung (1) verdeutlicht den Zusammenhang zwischen elektrochemischen Eigenschaften wie der Zellspannung E und thermodynamischen Kenngrößen wie ΔG , welches direkt mit der Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu$ zusammenhängt. Chemisches Potential und ΔG hängen wiederum von der Li-Konzentration in den Elektrodenmaterialien sowie den in den Elektroden vorhandenen Phasen ab. Diese sind für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichtes im Phasendiagramm der als Elektrodenmaterialien verwendeten Elemente mit Li beschrieben. Mit Hilfe des Phasendiagramms kann der Verlauf der im thermodynamischen Gleichgewicht

vorliegenden Zellspannung einschließlich eventuell auftretender Spannungsplateaus bei einer bestimmten Temperatur vorausgesagt werden [1, 56-58]. Umgekehrt können mittels Messung der Leerlaufspannung nach gezielter Veränderung des Li-Gehaltes (coulometrische Titration) thermodynamische Kenngrößen und darüber das Phasendiagramm ermittelt werden. Diese Methode wurde u.a. auf die Systeme Ag-S [59], Li-Sb [60], Li-Al [61], Li-Si [62, 63] und Li-Sn [64] angewendet. Ein Beispiel für eine solche Messung ist in Abbildung 4 gezeigt, um den Zusammenhang zwischen dem Phasendiagramm des Elektrodenmaterials mit Li und dem elektrischen Potential an der Elektrode zu verdeutlichen.

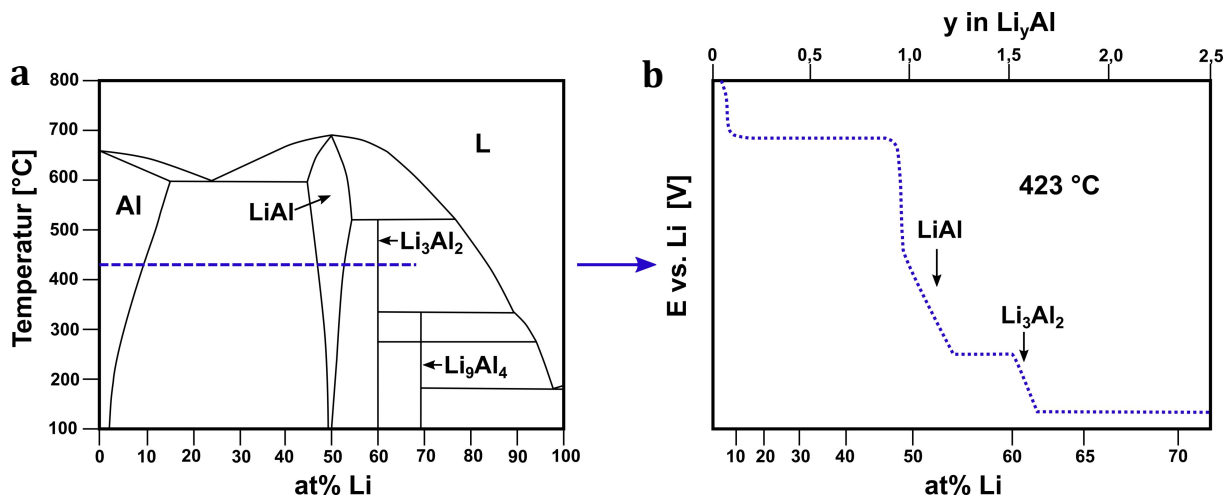


Abbildung 4: a) Al-Li-Phasendiagramm nach [65]; b) Entwicklung des Elektrodenpotentials (hier relativ zum Standardpotential des Redoxpaares Li/Li^+) einer Al-Li-Elektrode in Abhängigkeit ihres Li-Gehaltes bei 423 °C, erhalten durch coulometrische Titration [61].

Abbildung 4 zeigt deutlich, dass der Verlauf des elektrischen Potentials der hier gezeigten Al-Li-Elektrode vom Li-Gehalt der Elektrode und von den auftretenden Phasen abhängt: Für Zusammensetzungen, bei denen laut Phasendiagramm [65] bei der betrachteten Temperatur (hier 423 °C) Einphasengebiete vorliegen (Abbildung 4a), verändert sich das Potential, während sich in Zweiphasengebieten Spannungsplateaus ausbilden (Abbildung 4b) [61]. Die Phasendiagramme der Li-haltigen Systeme müssen daher möglichst genau erforscht sein, um ein gezieltes Elektrodendesign zu ermöglichen. Einschränkend muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass in einer Batteriezelle nicht zwingend das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird und damit die während des Auf- und Entladens gebildeten Phasen nicht unbedingt im Phasendiagramm abgebildet werden. Dennoch ist das Phasendiagramm mit Li bei der Auswahl des Elektrodenmaterials als Ausgangspunkt unverzichtbar.

2.3 Binäre Subsysteme des Systems Li-Sn-Si-C

Trotz der enormen Bedeutung der Phasendiagramme für die Verbesserung der Elektrodenmaterialien sind viele der relevanten Li-haltigen Systeme nicht hinreichend erforscht. Dies gilt besonders für die als Anodenmaterial in Frage kommenden ternären Systeme mit Li, welche bis auf wenige Ausnahmen wie Li-Cd-Sn [66], Li-Si-Al [67] oder Li-Cu-Sn [68, 69] bislang kaum untersucht wurden. Aber auch wichtige binäre Systeme sind betroffen: Das Gleichgewichtsphasendiagramm des Systems Li-C war zu Beginn dieser Arbeit nicht vollständig bekannt [70], obwohl C in der Graphitmodifikation nach wie vor das am meisten verwendete Anodenmaterial in Li-Ionen-Akkumulatoren ist. Die Untersuchungen in diesem System konzentrierten sich zumeist auf die in Abschnitt 2.1 beschriebenen, batterie-relevanten Li-GICs. Mehrere Phasendiagramme wurden für diese erstellt, wobei sowohl theoretische Berechnungen [16, 71] als auch thermische Analyse [25] und elektrochemische Methoden [14] zum Einsatz kamen. Die thermodynamische Stabilität der Li-GICs war zu Beginn dieser Arbeit nicht zweifelsfrei geklärt. Messungen der Bildungsenthalpie von LiC_6 mittels Differenzthermoanalyse (DTA) [72] und Bestimmung von Zellspannungen [73] lassen den Schluss zu, dass es sich bei LiC_6 um eine thermodynamisch stabile Verbindung handelt. *In-situ*-XRD-Messungen an einer Graphitelektrode deuten dagegen auf eine metastabile Verbindung hin [74]. In anderen Arbeiten werden Li-GICs als instabil bezeichnet [75, 76]. Im zu Beginn dieser Arbeit aktuellen Li-C-Phasendiagramm [70] ist von den bekannten Li-C-Phasen nur Li_2C_2 enthalten, welche als einzige Phase im thermodynamischen Gleichgewicht mit Li und C beschrieben wird.

Bei der oben beschriebenen Bildung von Li-GICs während des Aufladeprozesses kann maximal ein Li-Ion je sechs Kohlenstoffatome in das Graphitgitter interkaliert werden. Daraus resultiert eine spezifische Kapazität von 372 mAh/g [1, 4]. Sn (991 mAh/g) und Si (3600 mAh/g) weisen im Vergleich dazu eine deutlich höhere spezifische Kapazität auf [77-80] und gelten daher als vielversprechende Alternativen zu Graphit bei der Wahl des Anodenmaterials. Im Gegensatz zu Graphit bilden Sn und Si keine Interkalationsphasen mit Li. Stattdessen werden intermetallische Phasen gebildet, was mit einer hohen Volumenausdehnung einhergeht. Dies führt beim Zyklieren zu einer hohen mechanischen Beanspruchung und zum Versagen der Elektroden [56, 81].

Die binären Phasendiagramme von Li-Si und Li-Sn wurden aufgrund ihrer Bedeutung für die Batterieforschung bereits in zahlreichen Forschungsarbeiten untersucht. In frühen Arbeiten

zum Li-Si-System wurden vier Li-Si-Phasen zweifelsfrei als thermodynamisch stabil identifiziert, und zwar die kongruent schmelzenden Phasen Li_7Si_3 und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ sowie die inkongruent schmelzenden Phasen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ bzw. $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [62, 82, 83]. Die Stöchiometrie der Li-reichsten Phase war lange Zeit umstritten und wurde sowohl mit $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ [84, 85] als auch mit $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [83, 86, 87] angegeben. In einer jüngeren Untersuchung wurde die Stöchiometrie dieser Phase mit $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ angegeben [80]. Zusätzlich wurde von derselben Arbeitsgruppe festgestellt, dass sich anstelle einer Li-reichen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ -Phase mindestens zwei Li-Si-Phasen mit ähnlicher Zusammensetzung auf der Li-reichen Seite des Phasendiagrammes befinden. Sowohl *Zeilinger et al.* [80, 88] als auch *Thomas et al.* [89, 90] beobachteten mittels thermischer Analyse eine peritektische Umwandlung von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ zu $\text{Li}_{4.11}\text{Si}$, welche alternativ als $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ bezeichnet wurde. Im von *Braga et al.* [91] publizierte Li-Si-Phasendiagramm ist zusätzlich die Phase $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ enthalten, deren Zusammensetzung zwischen den beiden zuvor genannten Phasen liegt. Für die Existenz von drei Li-reichen Phasen im Phasendiagramm gibt es jedoch keine experimentellen Belege. Daher sind im aktuellsten Li-Si-Phasendiagramm [92] nur die Phasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und $\text{Li}_{4.11}\text{Si}$ auf der Li-reichen Seite aufgeführt. Eine weitere bekannte Phase ist LiSi , welche sowohl durch Hochdrucksynthese [93-95] als auch durch Kugelmahlen [96] synthetisiert wurde und ebenfalls in aktuellen Li-Si-Phasendiagrammen enthalten ist [91, 92]. Zusammengefasst enthält das Li-Si-System nach gegenwärtigem Kenntnisstand daher die sechs thermodynamisch stabilen Phasen LiSi , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{4.11}\text{Si}$ und $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$. Zudem ist die nicht im Phasendiagramm enthaltene, metastabile Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ bekannt, welche durch elektrochemische Lithiierung von Si bei Raumtemperatur erhalten wird [97, 98].

Die oben erwähnten, neu berechneten Phasendiagramme von *Braga et al.* und *Liang et al.* wurden erst nach Beginn der Untersuchungen im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit publiziert. In dieser Arbeit wurde als Ausgangspunkt zur Probenauswahl das von *Wang et al.* publizierte Li-Si-Phasendiagramm verwendet (Abbildung 5a) [99]. In diesem sind die Phasen $\text{Li}_{4.11}\text{Si}$ und LiSi noch nicht enthalten. Als Li-reichste Phase wird $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ aufgeführt. Diese wird im Folgenden aufgrund der Erkenntnisse aus den Arbeiten von *Zeilinger et al.* als $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ bezeichnet.

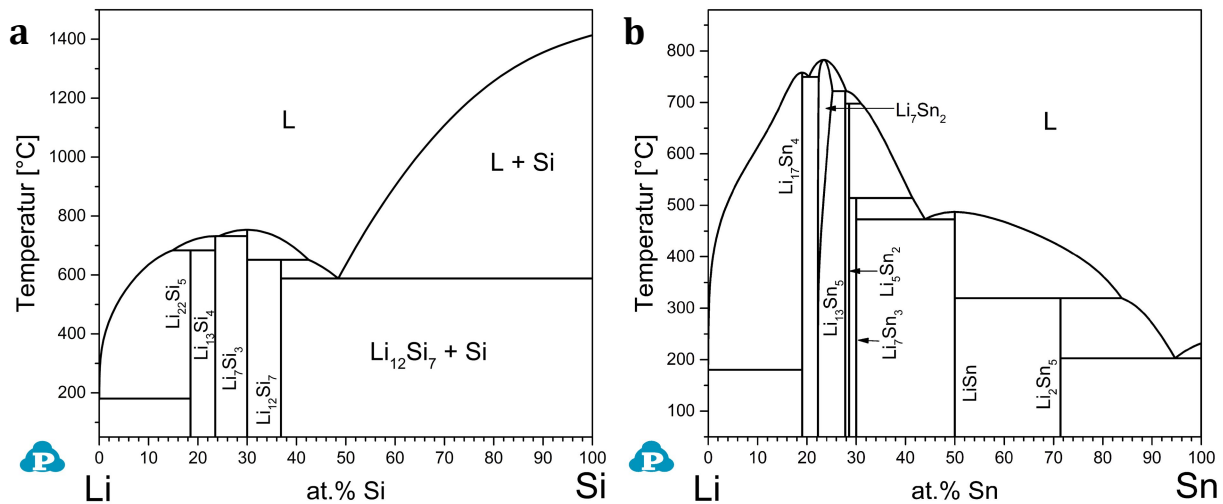


Abbildung 5: Binäre Phasendiagramme mit Li: a) Li-Si [99]; b) Li-Sn [100].

Das binäre System Li-Sn enthält die sieben intermetallischen Phasen Li₂Sn₅, LiSn, Li₇Sn₃, Li₅Sn₂, Li₁₃Sn₅, Li₇Sn₂ und Li₁₇Sn₄ [78, 100, 101]. In älteren Publikationen wurde die Stöchiometrie der Li-reichsten Phase, ähnlich wie im System Li-Si, mit Li₂₂Sn₅ beschrieben [64, 102, 103]. Zudem wurde aufgrund von Beobachtungen während elektrochemischer Messungen eine Li₈Sn₃-Phase postuliert [104-106], deren Existenz jedoch nicht zweifelsfrei nachgewiesen wurde. Daher ist diese Phase in aktuellen Berechnungen des Li-Sn-Phasendiagrammes nicht enthalten [100, 101]. LiSn, Li₇Sn₂ und Li₁₇Sn₄ sind kongruent schmelzende Phasen, die anderen Phasen schmelzen inkongruent. Die höchstschmelzende Phase ist Li₇Sn₂ ($T_m=783\text{ °C}$), welche einen Homogenitätsbereich von maximal 2,6 at% bei höheren Temperaturen (ca. 415-783 °C) aufweist [64, 100, 102, 107]. Das im Rahmen dieser Arbeit für die vorläufige Berechnung ternärer Phasendiagramme zur Probenauswahl verwendete Li-Sn-Phasendiagramm ist in Abbildung 5b dargestellt.

Beim Vergleich der thermodynamisch stabilen Phasen in den Systemen Li-Si und Li-Sn fällt auf, dass einige Phasen große Ähnlichkeiten hinsichtlich Stöchiometrie, Gitterkonstanten und Kristallsymmetrie (Raumgruppe), im Falle von Li₁₇Si₄ und Li₁₇Sn₄ auch Isotypie, aufweisen. Sämtliche binären Phasen aus beiden Systemen sowie das zugehörige Kristallsystem und die Raumgruppe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht der intermetallischen Phasen in den Systemen Li-Si und Li-Sn.

System	Verbindung	Kristallsystem	Raum- gruppe (Nr.)	Gitterkonstanten			Quelle
				a [Å]	b [Å]	c [Å]	
Li-Si	Li ₁₇ Si ₄	kubisch	216	18,74	18,74	18,74	[80]
	Li ₁₃ Si ₄	orthorhombisch	55	7,95	15,12	4,47	[108]
	Li ₇ Si ₃	trigonal	166	4,44	4,44	18,13	[109]
	Li ₁₂ Si ₇	orthorhombisch	62	8,60	19,77	14,32	[110]
Li-Sn	Li ₁₇ Sn ₄	kubisch	216	19,69	19,69	19,69	[111]
	Li ₇ Sn ₂	orthorhombisch	65	9,80	13,80	4,75	[112]
	Li ₁₃ Sn ₅	trigonal	164	4,70	4,70	17,12	[113]
	Li ₅ Sn ₂	trigonal	166	4,74	4,74	19,83	[114]
	Li ₇ Sn ₃	monoklin	11	8,56	4,72	9,45	[115]
	LiSn	monoklin	10	5,17	3,18	7,74	[116]
	Li ₂ Sn ₅	tetragonal	127	10,27	10,27	3,13	[117]

Aus den bislang aktuellen binären Phasendiagrammen der Systeme Sn-C [118] und Sn-Si [119-121] geht hervor, dass sowohl Sn und C als auch Si und Sn keine binären Phasen miteinander bilden. Das Si-C-Phasendiagramm enthält eine Phase mit der Stöchiometrie SiC. Aufgrund dessen Bedeutung als Halbleiter und Schleifmittel wurde dieses Phasendiagramm sehr gründlich untersucht. Die Kristallstruktur von SiC weist sehr viele unterschiedliche Modifikationen auf [122, 123]. Die wichtigsten sind α -SiC mit hexagonaler und β -SiC mit kubischer Kristallstruktur. Si-C-Phasendiagramme sind in der Literatur umfassend dokumentiert [124-128]. Für die Berechnungen vorläufiger ternärer Phasendiagramme durch die Arbeitsgruppe von Prof. Schmid-Fetzer für die Probenauswahl im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde die Version von *Gröbner et al.* [126] verwendet. Komposite aus Si und C gelten als vielversprechende Anodenmaterialien für Lithium-Ionen Akkumulatoren [129, 130] und wurden daher in verschiedenen Forschungsarbeiten elektrochemisch mit Li versetzt [131-135]. Ebenso wurden Komposite, die aus Sn und C bestehen [136-140], sowie amorphe Sn-Si-Legierungen [141, 142] mittels elektrochemischer Methoden im Hinblick auf

ihre Eignung als Anodenmaterial untersucht. Die genannten Arbeiten befassen sich jedoch nicht mit den Phasengleichgewichten der Systeme Si-C, Sn-C und Sn-Si, wenn als dritte Komponente Li zugesetzt wird. Für die ternären Systeme Li-Si-C, Li-Sn-C und Li-Si-Sn waren daher zu Beginn der hier vorliegenden Arbeit keine Phasendiagramme in der Literatur dokumentiert.

2.4 Gefüge- und Strukturuntersuchungen von Li-Legierungen

Die Untersuchung des Gefüges ist, neben den thermischen Analyseverfahren wie Differenzthermoanalyse (DTA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) sowie Röntgenbeugungsmethoden zur Identifikation der Kristallstruktur (XRD), ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchung von Phasenbildungsprozessen und Phasengleichgewichten. Aufgrund der hohen Reaktivität gegenüber O_2 , H_2O und N_2 ist die materialographische Probenpräparation von Li-Legierungen experimentell äußerst anspruchsvoll, da die zu präparierende Probe zu keinem Zeitpunkt der Umgebungsluft ausgesetzt werden darf und keine Lubrikanten und Politursuspensionen auf H_2O -Basis eingesetzt werden können. Daher existieren in der Literatur bislang nur wenige Arbeiten, die sich mit der materialographischen Präparation von Li oder Li-Legierungen befassen.

Metallisches Li wurde mittels chemischer Politur unter Verwendung von Methanol oder Ethanol [143] oder Diethylketon mit anschließender Behandlung im Ultraschallbad mit hochreinem Benzen [144, 145] präpariert. *Dallek et al.* [146, 147] beschrieben die materialographische Präparation von Li-B Legierungen durch Schleifen mit SiC-Papier (Lubrikant: Propylencarbonat) und anschließendem Ätzen mit Methanol, Ethanol oder Ethylenglykol. In einer weiteren Arbeit wurde das Gefüge einer „molten salt“-Batterie, welche eine Li-Si-Legierung als Anode beinhaltet, sichtbar gemacht [148]. Der gesamte Präparationsprozess wurde in einem industriellen Trockenraum durchgeführt. Dabei kamen SiC-Schleifpapier unterschiedlicher Körnung sowie AUTOMET® Lapping Öl als H_2O -freier Lubrikant zum Einsatz. Die Politur erfolgte mittels in trockenem Hexan dispergiertem Al_2O_3 . Eine ähnliche Vorgehensweise wurde von *Ratchford et al.* angewendet, um das Gefüge der Verbindungen $Li_{12}Si_7$ und $Li_{22}Si_5$ sichtbar zu machen [149, 150]. Des Weiteren wurden materialographische Methoden zur Überprüfung der Fertigungsqualität in Lithium-Ionen-Akkumulatoren eingesetzt. Hierfür wurden kommerzielle zylindrische 18650-Zellen (d.h. 18 mm Durchmesser, 650 mm Länge), welche z.B. in Akkumulatoren für Laptops verwendet werden, untersucht.

Vor der Präparation wurden die Zellen entladen, so dass auf der Anodenseite der Batterie Graphit anstelle der oben beschriebenen Li-GICs vorliegt. Die Zellen wurden in diesem Zustand in einer Handschuhbox geöffnet und mit Hilfe von wasserfreien Diamantsuspensionen präpariert [151-153]. Auf diese Weise konnten die verschiedenen Bestandteile der Batteriezellen wie Aktivmaterialien und Binder sichtbar gemacht werden. Zudem ermöglichten diese Arbeiten Aussagen über Schädigungsphänomene der Aktivmaterialien und Unterschiede in der Li-Speicherkapazität verschiedener Aktivmaterialien. Diese Methode ermöglicht jedoch nur die Untersuchung entladener Batterien, da bei mechanischer Bearbeitung der Batterie im geladenen Zustand Kurzschlussgefahr besteht [153]. Einige Forschungsarbeiten untersuchten die Entwicklung der charakteristischen Färbung von Graphitelektroden *in-situ* beim Auf- und Entladen [21, 22, 154]. Dabei wurde jedoch kein Augenmerk auf die Entwicklung des Gefüges gerichtet. Eine materialographische Präparation von Li-GICs, welche im geladenen Zustand auf der Anodenseite des Lithium-Ionen-Akkumulators vorliegen, war zu Beginn dieser Arbeit nicht in der Literatur dokumentiert. Dasselbe gilt für andere Anodenmaterialien mit unterschiedlichen Li-Gehalten bzw. Ladezuständen.

Für die Identifizierung von Gefügebestandteilen mit Abmessungen im Nanometer-Bereich sowie für die lokale Phasenidentifikation werden Verfahren mit hoher Ortsauflösung, wie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), angewendet. Im Rahmen der Untersuchung von Li-Verbindungen wurden bisher schwerpunktmäßig die batterierelevanten Li-GICs untersucht [10, 155-157]. Der Schutz der empfindlichen Proben vor Kontamination wurde entweder mit Hilfe spezieller luftdichter TEM-Probenhalter [155, 156, 158, 159] oder durch Benetzen der Proben mit speziellen Lösungsmitteln wie Fluoroinert® [157], welche im Unterdruck der TEM-Schleuse verdampfen, gewährleistet. Alternativ wurden *in-situ*-Experimente durchgeführt, bei der die zu untersuchenden Anodenmaterialien wie z.B. Si [160-166] erst im TEM elektrochemisch mit Li versetzt werden [167].

Zusätzlich zu den genannten Verfahren wurden Handschuhtaschen (engl. Glove Bag) aus Polyethylen für den Transfer empfindlicher Proben ins TEM angewendet [168-172]. Diese wurden luftdicht an der TEM-Schleuse befestigt und mit Argon geflutet, um einen kontaminationsfreien Probentransfer zu gewährleisten.

2.5 Auswahl der zu untersuchenden Probenzusammensetzungen für die Bestimmung von Phasengleichgewichten

Bei der Bestimmung von Phasendiagrammen werden in der Regel wenige, ausgewählte Probenzusammensetzungen untersucht, um den experimentellen Aufwand gering zu halten. Von besonderer Bedeutung ist die Ermittlung der Phasenumwandlungstemperaturen der im System enthaltenen Phasen sowie Temperaturen von invarianten Reaktionen wie Peritektika und Eutektika mittels thermischer Analyse. Diese sind, im Gegensatz zu z.B. Liquidustemperaturen, weniger von Unterkühlungen beeinflusst und zudem über einen gewissen Konzentrationsbereich konstant, was sie für experimentelle Untersuchungen leichter zugänglich macht [173]. In binären Systemen entsprechen die zu untersuchenden Probenzusammensetzungen daher denen der erwarteten invarianten Punkte oder denen von binären Phasen, die hinsichtlich ihrer thermodynamischen Stabilität oder ihrer Phasenumwandlungstemperaturen untersucht werden. Für die Untersuchung von Phasengleichgewichten in ternären Systemen, für die kein Phasendiagramm bekannt ist, erfolgt als erster Schritt die Berechnung eines vorläufigen Phasendiagrammes auf der Basis von bekannten thermodynamischen Daten aus den binären Randsystemen des Phasendiagrammes mittels Extrapolation [173-175]. Löslichkeiten in den bekannten festen Phasen sowie die Existenz von ternären Phasen werden bei dieser Vorgehensweise vernachlässigt [176-178]. Um sicherzustellen, dass während der thermischen Analyse die Temperaturen invarianter Reaktionen bestimmt werden, werden Zusammensetzungen untersucht, bei denen im ternären System ein Gleichgewicht aus drei festen Phasen vorhergesagt wird [173]. Die Identifikation von Dreiphasengleichgewichten ist wiederum nur dann möglich, wenn die Zweiphasengleichgewichte zweifelsfrei bekannt sind [179]. Bei der Berechnung des ternären Phasendiagrammes mittels thermodynamischer Daten aus den Randsystemen werden neben den als stabil vorhergesagten Zweiphasengleichgewichten mehrere alternative Konoden vorgeschlagen [178, 179]. Die Kreuzungspunkte zwischen zwei in Frage kommenden Konoden definieren, ähnlich dem Klärkreuzverfahren nach Guertler [180, 181], die zu untersuchende Zusammensetzung, wenn das stabile Zweiphasengleichgewicht ermittelt werden soll [176, 177, 179, 182]. Zusammengefasst liegen die in ternären Systemen zu untersuchenden Zusammensetzungen somit entweder innerhalb eines Dreiphasengebietes oder auf dem Kreuzungspunkt potentieller Konoden. Für die experimentelle Untersuchung kommen Wärmebehandlungsversuche und thermische Analyse zum Einsatz [67, 183-185].

2.6 Zielstellung der Arbeit

Die gezielte Optimierung von Li-Ionen-Batterien erfordert ein umfassendes Verständnis der in den Batterieelektroden während der Li-Aufnahme und -Abgabe ablaufenden Phasenbildungs- und Umwandlungsprozesse. Diese sollen im Rahmen dieser Arbeit in Subsystemen des quaternären Systems Li-Sn-Si-C untersucht werden, wobei die Schwerpunkte zum einen auf dem binären System Li-C und zum anderen auf den ternären Systemen Li-Si-C, Li-Sn-C und Li-Sn-Si liegen. Für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichtes lassen sich bei einer gegebenen Konzentration die vorliegenden Phasen in Abhängigkeit des Li-Gehaltes durch Phasendiagramme voraussagen. Daher ist beabsichtigt, durch Wärmebehandlungen und DSC-Analyse sowie Phasenidentifikation mit Hilfe von XRD Untersuchungen zu Phasenbildung und Phasengleichgewichten durchzuführen, was für die Bestimmung des Phasendiagrammes grundlegend ist. Diese Untersuchungen sollen durch den Einsatz von Gefügeuntersuchungen mittels materialographischer Methoden und Lichtmikroskopie sowie Transmissionselektronenmikroskopie zur Identifizierung von Phasen mit geringem Volumenanteil unterstützt werden.

3 Material und Methoden

3.1 Ermittlung der zu untersuchenden binären und ternären Probenzusammensetzungen

Die Berechnungen der vorläufigen ternären Phasendiagramme mittels Extrapolation aus den binären Randsystemen sowie die Auswahl nahezu aller zu untersuchenden binären und ternären Probenzusammensetzungen in den Systemen Li-C, Li-Si-C, Li-Si-Sn und Li-Sn-C wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Schmid-Fetzer an der TU Clausthal vorgenommen. Für diese Berechnungen wurde das CALPHAD - Programm Pandat® [186] verwendet. Für eine aussagekräftige Berechnung der vorläufigen ternären Phasendiagramme müssen die binären Phasendiagramme des quaternären Systems Li-Si-Sn-C hinreichend genau bekannt sein. Die für die Berechnungen verwendeten binären Systeme sind einschließlich der zugehörigen Quelle in Tabelle 2 zusammengefasst. Für das binäre Li-C-System war zu Beginn dieser Arbeit kein vollständiges Phasendiagramm publiziert. Daher wurde zunächst dieses System genauer untersucht.

Tabelle 2: Binäre Randsysteme, die für die Berechnung vorläufiger ternärer Systeme verwendet wurden, mit zugehöriger Quelle.

System	verwendetes Phasendiagramm (diese Arbeit)	nachgewiesene binäre Phasen (laut Quelle)
Li-Si	[99]	$\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$
Li-Sn	[100]	$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$, Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_5Sn_2 , Li_7Sn_3 , LiSn , Li_2Sn_5
Si-C	[126]	SiC
Sn-C	[118]	-
Sn-Si	[119]	-

3.1.1 System Li-C

Für die Bestimmung der ternären Systeme ist zunächst eine Untersuchung der Phasenstabilitäten im binären System Li-C notwendig. Daher wurden zunächst die Phasen LiC_6 und Li_2C_2 hinsichtlich ihrer thermodynamischen Stabilität untersucht. Bei LiC_6 handelt es sich um die Li-Graphit-Interkalationsphase mit dem höchsten Li-Gehalt, wie sie auch in den Anoden der Li-Ionen-Akkumulatoren vorkommt. Die Herstellung aller für die Untersuchungen benötigten binären Phasen ist in Abschnitt 3.2 beschrieben. Detaillierte Angaben zur thermischen Analyse sämtlicher Proben, welche mittels DSC in der AG Schmid-Fetzer (TU

Clausthal) durchgeführt wurde, und zur Untersuchung der Phasenstabilitäten mittels Wärmebehandlung sind im Abschnitt 3.3 zusammengefasst. Zudem wurde eine Probe mit lokal unterschiedlicher Li-Konzentration (Li-Gradient) hergestellt, um die Phasenbildung während der Li-Interkalation besser nachvollziehen zu können.

3.1.2 Ternäre Systeme

Li-Si-C

Abbildung 6 zeigt einen isothermen Schnitt durch das System Li-Si-C bei 25 °C im vorläufigen berechneten Phasendiagramm Li-Si-C, welcher als Grundlage für die Auswahl der Zusammensetzungen diente.

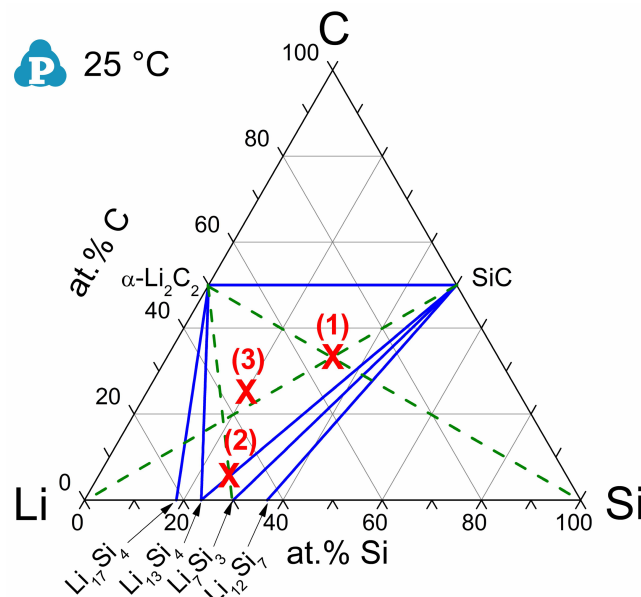


Abbildung 6: Isothermer Schnitt des ternären Systems Li-Si-C bei 25 °C, berechnet mittels Extrapolation aus den binären Randsystemen.

Die blauen Linien beschreiben laut Berechnung stabile Zwei- bzw. Dreiphasengleichgewichte, d.h. Konoden oder Konodendreiecke, während die grün gestrichelten Linien mögliche Alternativen für Zweiphasengleichgewichte darstellen. In diesem System wurden zunächst nur die Zusammensetzungen (1) und (2) zur näheren Untersuchung ausgewählt. Zusammensetzung 1 liegt der Berechnung zufolge innerhalb des Dreiphasengleichgewichtes $\text{Li}_{13}\text{Si}_4 + \text{SiC} + \alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ und zudem auf dem Schnittpunkt der beiden alternativen Zweiphasengleichgewichte $\text{Li} + \text{SiC}$ und $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 + \text{Si}$. Durch die Untersuchung dieser Zusammensetzung können mehrere mögliche Gleichgewichte bestätigt bzw. ausgeschlossen werden. Zusammensetzung (2) liegt am Rand eines vorhergesagten Dreiphasengleichgewichtes sowie auf dem Schnittpunkt des Zweiphasengebietes $\text{Li}_{13}\text{Si}_4 + \text{SiC}$ mit der alternativen Konode $\text{Li}_7\text{Si}_3 + \text{Li}_2\text{C}_2$. Nach Auswertung der

Untersuchungen der Zusammensetzungen (1) und (2) wurden Proben mit der Zusammensetzung (3) hergestellt und charakterisiert, um die Ergebnisse zu überprüfen. Diese Zusammensetzung liegt ebenfalls innerhalb des Dreiphasengebietes und wurde so ausgewählt, dass sie durch eine Mischung von elementarem Kohlenstoff (Graphit) mit den beiden höchstschmelzenden Phasen im Li-Si System, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und Li_7Si_3 , dargestellt werden kann.

Li-Sn-C

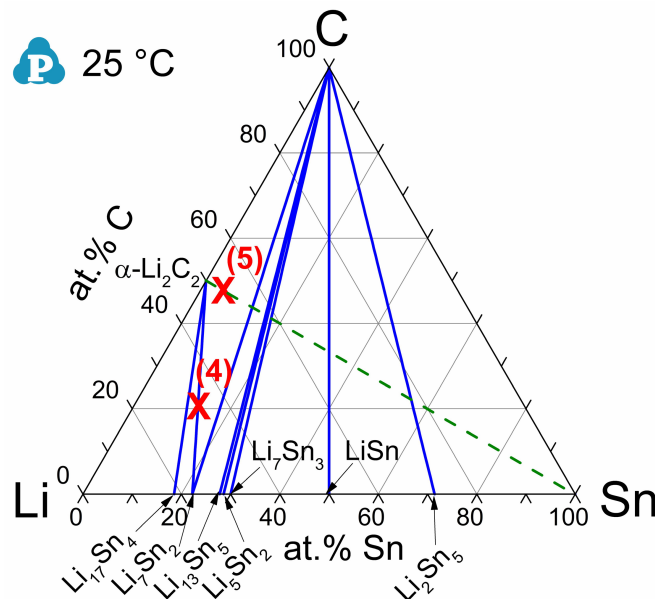


Abbildung 7: Isothermer Schnitt des ternären Systems Li-Sn-C bei 25 °C, berechnet mittels Extrapolation aus den binären Randsystemen.

Zur Untersuchung dieses Systems wurden die Zusammensetzungen (4) und (5) ausgewählt (Abbildung 7). Unter Verwendung von unterschiedlichen Ausgangsmaterialien ($\text{Li}_2\text{C}_2 + \text{Sn}$ bzw. $\text{Li}_2\text{C}_2 + \text{Li}_7\text{Sn}_2$) sollte sichergestellt werden, dass unabhängig von den Ausgangsbedingungen der gleiche Endzustand erreicht wird. Es sollte überprüft werden, ob sich das durch die vorangegangene Berechnung vorhergesagte Dreiphasengleichgewicht $\text{Li}_7\text{Si}_2 + \text{Li}_2\text{C}_2 + \text{C}$ einstellt oder ob sich die hochschmelzende $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ -Phase bildet. Zusammensetzung (5) liegt im zu untersuchenden Dreiphasengebiet. Zusammensetzung (4) befindet sich am Rand dieses Dreiphasengebietes auf der Konode $\text{Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Li}_2\text{C}_2$.

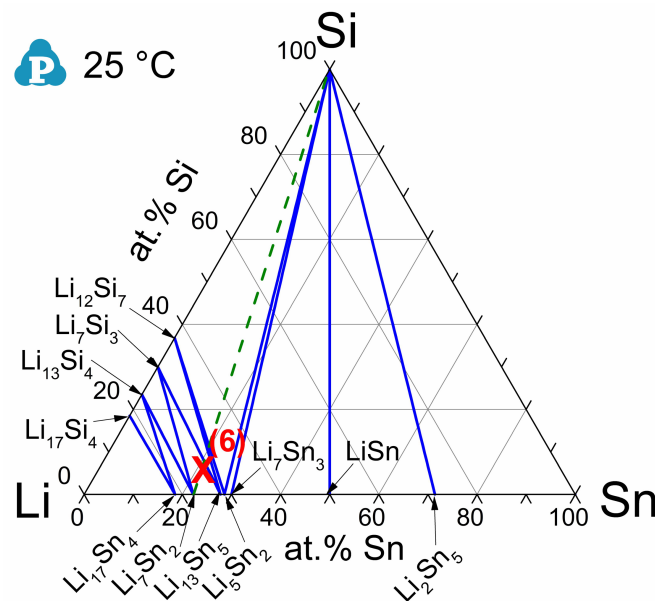
Li-Sn-Si

Abbildung 8: Isothermer Schnitt des ternären Systems Li-Sn-Si bei 25 °C, berechnet mittels Extrapolation aus den binären Randsystemen.

Für dieses System wird bei geringen Si-Gehalten in der Berechnung ein Dreiphasengebiet $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5 + \text{Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Li}_7\text{Si}_3$ vorausgesagt (Abbildung 8). An Stelle der Li_7Si_3 -Phase ist auch die Bildung von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ möglich. Als Ausgangsmaterialien wurden Si und Li_7Sn_2 verwendet, um die Einstellung des Dreiphasengleichgewichtes zu untersuchen. Zusammensetzung (6) ist so ausgewählt, dass sie im vorhergesagten Dreiphasengebiet liegt.

3.1.3 Einstellen der ternären Zusammensetzungen

Die Untersuchung der ausgewählten Proben in den ternären Systemen erfordert ein möglichst genaues Einstellen der entsprechenden Zusammensetzungen. Die ausschließliche Verwendung von reinen Elementen kommt bei Li-haltigen Systemen nicht in Frage, da metallisches Li aufgrund seines hohen Dampfdrucks bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes bereits teilweise verdampft, die übrigen Elemente aber einen teilweise sehr viel höheren Schmelzpunkt aufweisen. Das Abdampfen führt dazu, dass die gewünschte Probenzusammensetzung nicht genau eingestellt werden kann. Daher wurden intermetallische Phasen aus den Systemen Li-C, Li-Si und Li-Sn als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der ternären Proben verwendet (siehe Tabelle 3). Die Einstellung der gewünschten Probenzusammensetzungen erfolgte durch Mischen der intermetallischen Phasen im entsprechenden Verhältnis. Alternativ wurden auch die reinen Elemente - mit Ausnahme von Li - in die Herstellung mit einbezogen. Die Synthese der bei der Einstellung der ternären Zusammen-

setzungen verwendeten intermetallischen Phasen wird in Abschnitt 3.2 ausführlich beschrieben. Des Weiteren wurde α -SiC (99,8%, Alfa Aesar) zur Einstellung von Zusammensetzungen im System Li-Si-C verwendet. Zusätzlich kamen Si-Pulver (GfE, solar grade, hergestellt durch Zermahlen im Mörser), Sn-Pulver (Alfa Aesar, 99,85%) und Graphitflocken (Alfa Aesar, 99,9%) zum Einsatz. In Tabelle 3 sind alle untersuchten Zusammensetzungen sowie die verwendeten Ausgangsmaterialien und erwarteten Phasen bei 25 °C zusammengefasst.

Tabelle 3: Untersuchte Probenzusammensetzungen, Ausgangsmaterialien und erwartete Gleichgewichtsphasen in den ternären Systemen Li-SiC, Li-Sn-C und Li-Si-Sn.

System	Zusammensetzung	Li [at%]	C [at%]	Si [at%]	Sn [at%]	Ausgangsphasen	Erwartete Phasen (bei 25 °C)
Li-Si-C	(1)	33,4	33,3	33,3	-	$\text{Li}_{12}\text{Si}_7 + \text{Li}_2\text{C}_2 + \text{SiC}$ $\text{Li}_{17}\text{Si}_4 + \text{Li}_2\text{C}_2 + \text{SiC}$	$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, SiC, Li_2C_2
	(2)	68	7	25	-	$\text{Li}_{17}\text{Si}_4 + \text{Li}_{12}\text{Si}_7 + \text{Li}_2\text{C}_2$	$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, SiC
	(3)	55	25	20	-	$\text{Li}_7\text{Si}_3 + \text{Li}_{13}\text{Si}_4 + \text{C}$	$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, SiC, Li_2C_2
Li-Sn-C	(4)	65,7	21,8	-	12,5	$\text{Li}_2\text{C}_2 + \text{Sn}$	Li_7Sn_2 , Li_2C_2 , C
	(5)	47,5	47,5	-	5,0	$\text{Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Li}_2\text{C}_2$	Li_7Sn_2 , Li_2C_2
Li-Si-Sn	(6)	71,3	-	8,3	20,4	$\text{Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Si}$	Li_7Si_3 , Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$

3.2 Synthese von binären Li-Legierungen

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von Li und Li-Legierungen gegenüber O_2 , N_2 und H_2O ist deren Handhabung nur unter Schutzgasatmosphäre möglich. Dies wurde durch Verwendung einer Handschuhbox (Fa. Jacomex, P-Box, Abbildung 9a) mit gereinigter Ar-Atmosphäre (<2 ppm O_2 , H_2O) gewährleistet.

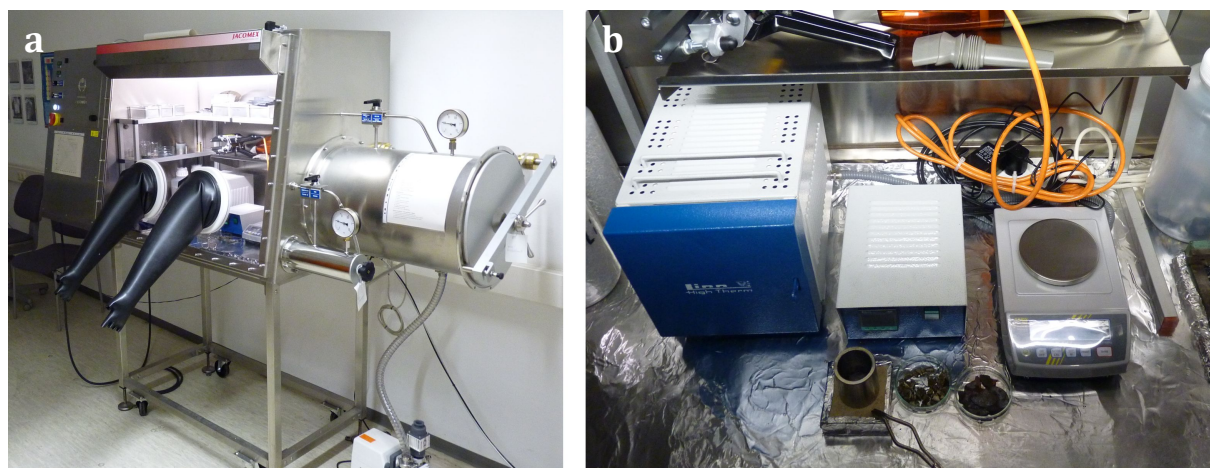


Abbildung 9: Versuchsaufbau zur Synthese von Li-Legierungen; a) Handschuhbox mit hochreiner Ar-Atmosphäre; b) Muffelofen und Waage in der Handschuhbox.

Für Synthese und Wärmebehandlungen der Li-Verbindungen wurde ein Muffelofen (LM 112, Linn High Therm) in der Handschuhbox installiert (Abbildung 9b). Für die Steuerung der Wärmebehandlungsprozesse kam ein Regler der Firma Gefran (800 P) zum Einsatz. Sämtliche Ausgangsmaterialien wurden ebenfalls unter Schutzgas gelagert. Abbildung 10 zeigt schematisch den Versuchsaufbau zur Herstellung der binären Li-Legierungen. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten binären Phasen sowie deren Verwendungszweck sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

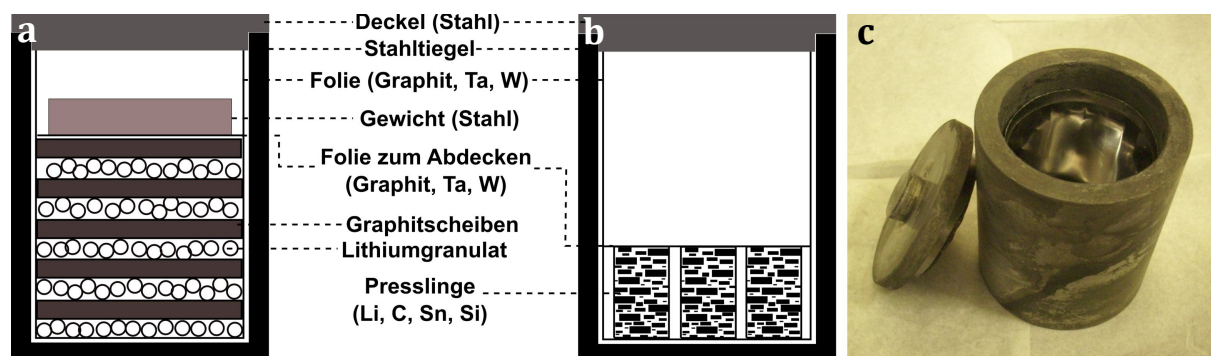


Abbildung 10: Versuchsaufbau bei der Synthese der binären Li-Verbindungen: a) Li-Graphit-Interkalationsphasen (LiC_6); b) alle weiteren Li-Verbindungen; c) Stahltiegel mit Deckel, verwendet sowohl für Synthese als auch für Wärmebehandlungen.

Tabelle 4: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten binären Phasen.

System	Verbindung	Verwendung
Li-C	LiC_6	Untersuchung thermodynamischer Stabilitäten im System Li-C, Untersuchung der Phasenbildung während Deinterkalation
	Li_2C_2	Untersuchung thermodynamischer Stabilitäten im System Li-C, Einstellung ternärer Zusammensetzungen (Li-Si-C, Li-Sn-C)
Li-Si	Li_7Si_3	Einstellung ternärer Zusammensetzungen (Li-Si-C)
	$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	Einstellung ternärer Zusammensetzungen (Li-Si-C)
	$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	Einstellung ternärer Zusammensetzungen (Li-Si-C)
	$\text{Li}_{17}\text{Si}_4$	Einstellung ternärer Zusammensetzungen (Li-Si-C)
Li-Sn	Li_7Sn_2	Einstellung ternärer Zusammensetzungen (Li-Sn-C, Li-Sn-Si)

3.2.1 Li-C-Legierungen

Li₂C₂:

Der erste Schritt bei der Herstellung von Li₂C₂ war das Verpressen von Li-Granulat (Alfa Aesar, 99%) und Graphitflocken (Alfa Aesar, 99,9%) in einer Stahlmatrize im Verhältnis 6:4 mit Hilfe einer Hebelpresse, um eine ausreichende Benetzung der Reaktanden zu gewährleisten. Durch den Überschuss an Li sollte dem Verdampfen desselben während der Wärmebehandlung entgegengewirkt werden. Dieses Vorgehen wurde bereits in der Literatur beschrieben [187]. Die so erhaltenen Presslinge wurden in einem Stahltiegel, welcher mit Graphitfolie ausgekleidet war um das Ausformen der Legierungen zu erleichtern, zunächst auf 350 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 24 h gehalten. Direkt im Anschluss erfolgte eine Wärmebehandlung bei 700 °C für 24 h, gefolgt von langsamem Abkühlen im Ofen [188].

LiC₆:

Für die Herstellung der Interkalationsphase LiC₆ wurden die in der Literatur berichteten Methoden [8, 37] (Eintauchen von hoch orientiertem pyrolytischem Graphit oder von zerkleinertem Graphit in flüssiges Li) adaptiert. Polykristalline Graphitplatten (Sigrafine R7500, SGL Carbon) wurden zunächst auf eine Dicke von 1-2 mm geschliffen (SiC-Schleifpapier, Körnung 1200) und bei 400 °C für 2 h ausgegast. Anschließend wurden die so erhaltenen Scheiben zusammen mit Li-Granulat (Alfa Aesar, 99%) in einem mit Graphitfolie ausgekleideten Stahltiegel so gestapelt, dass auf eine Schicht Granulat stets eine Graphitplatte folgte (Abbildung 10a). Das Stoffmengenverhältnis Li:C betrug 1:5. Somit lag ein Überschuss an Li vor. Das Gemenge wurde bei 330 °C für 24 h geglüht und anschließend langsam im Ofen abgekühlt [188]. Nach dem Ausformen der Probe aus dem Tiegel war ein dünner Li-Film auf den plattenförmigen Proben sichtbar. Dieser wurde mithilfe eines Messers mechanisch entfernt, so dass plattenförmige Proben entstanden, die die für LiC₆ charakteristische goldgelbe Farbe aufweisen (Abbildung 11a).

Li-C-Probe mit Li-Konzentrationsgradient:

Um eine Probe mit Li-Gradient herzustellen (Abbildung 11b), wurde ein ca 5 x 10 mm großes Stück aus einer Graphitplatte (Sigrafine R7500, SGL Carbon) ausgeschnitten und auf eine Dicke von ca. 1 mm geschliffen, so dass diese in etwa der Dicke der LiC_6 -Proben (siehe oben) entsprach. Li-Granulat (Alfa Aesar, 99%) wurde zu einem Pressling verarbeitet. Anschließend wurde dieser Pressling auf das untere Ende der vorbereiteten Graphitscheibe gepresst. Die so vorbereitete Probe wurde dann bei 330°C für 24 h wärmebehandelt, was exakt den Herstellungsparametern von LiC_6 entspricht (siehe oben).

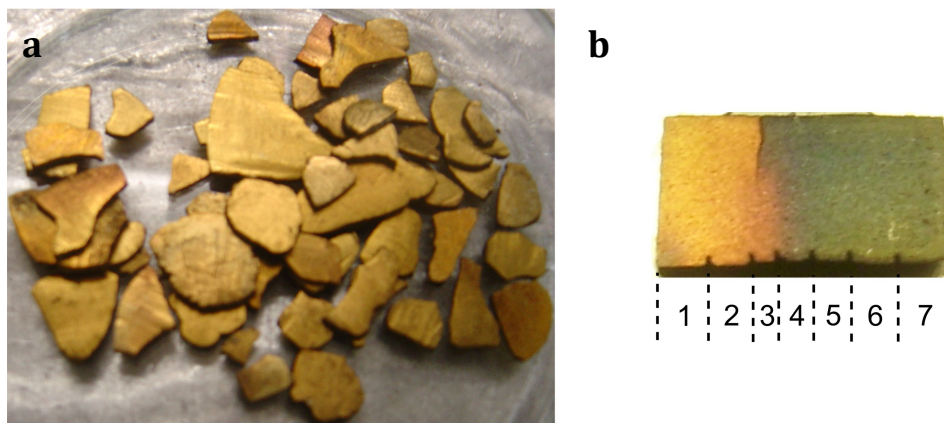


Abbildung 11: Li-Graphit-Interkalationsphasen: a) LiC_6 -Platten mit charakteristischer goldgelber Farbe; b) Probe mit Li-Gradient, eingeteilt in sieben zu untersuchende Bereiche unterschiedlicher Farbe und Li-Konzentration; höchster Li-Gehalt in Bereich 1, niedrigster Li-Gehalt in Bereich 7.

3.2.2 Li-Si-Legierungen

Zur Synthese der binären Li-Si-Legierungen wurden Li-Granulat und Si-Bruchstücke (GfE, solar grade) verpresst und in einem mit Ta-Folie (99,9995%, Haines & Maasen) ausgekleideten Stahltiegel wärmebehandelt. Die unten aufgeführten Temperaturen und Haltezeiten sind in ihren Grundzügen bereits von anderen Arbeitsgruppen berichtet und für diese Arbeit leicht angepasst worden [84, 109, 149, 150, 189-191].

 Li_7Si_3 und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$:

Die kongruent schmelzenden Phasen Li_7Si_3 und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ wurden mit einer Heizrate von 2 K/min auf eine Temperatur oberhalb ihres jeweiligen Schmelzpunktes erhitzt und bei dieser Temperatur für 4 h gehalten. Für Li_7Si_3 betrug diese Temperatur 780 °C und für $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 740 °C. Anschließend erfolgte langsames Abkühlen (1 K/min) auf eine Temperatur ca. 30 K unterhalb des Schmelzpunktes, bei der die Proben wiederum 4 h gehalten wurden (Li_7Si_3 : 720 °C, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$: 690 °C). Danach wurden die Legierungen mit 1 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Li₁₂Si₇ und Li₁₇Si₄:

Um die inkongruent schmelzenden Phasen im System Li-Si herzustellen, wurden die verpressten Stoffgemenge zunächst mit einer Aufheizrate von 20 K/min auf 800 °C erhitzt und somit in die Schmelzphase überführt. Bei dieser Temperatur wurde das Gemenge für 1 h gehalten. Anschließend wurde die Probe im Ofen bis unterhalb der peritektischen Temperatur abgekühlt. Bei der Herstellung von Li₁₂Si₇ betrug diese Temperatur 500°C, im Falle von Li₁₇Si₄ 440°C. In beiden Fällen wurden die Proben für 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Probe langsam im Ofen bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.2.3 Li-Sn-Legierungen

Li₇Sn₂:

Die einzige im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte binäre Phase aus dem System Li-Sn war Li₇Sn₂. Dabei handelt es sich um die höchstschmelzende intermetallische Phase im System. Bei der Herstellung wurde die Methode von *Frank et al.* [112] zu Grunde gelegt. Als Ausgangsmaterialien kamen wiederum Li-Granulat und Sn-Pulver (Alfa Aesar, 99,85%) zum Einsatz. Diese wurden miteinander verpresst, mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf 850 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 2 h gehalten. Anschließend erfolgte langsames Abkühlen im Ofen. Um den Verlust von Li durch Verdampfen bei der Wärmebehandlung auszugleichen, wurde wiederum mit Li-Überschuss gearbeitet. Das Stoffmengenverhältnis Li:Sn betrug bei der Einwaage 11:2.

In Tabelle 5 sind die Syntheseparameterparameter der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten binären Li-Legierungen sowie die zugrunde liegenden Quellen zusammengefasst.

Tabelle 5: *Herstellungparameter der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten binären Li-Legierungen.*

Legierung	Stoffmenge Li/X bei Einwaage (X=C, Si, Sn)	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]	Quelle
LiC ₆	1/5	330	24	[8, 37, 188]
Li ₂ C ₂	6/4	350	24	[187, 188]
		700	24	
Li ₁₂ Si ₇	12/7	800	1	[150, 190]
		500	24	
Li ₇ Si ₃	5/2	780	4	[109, 191]
		720	4	
Li ₁₃ Si ₄	15/4	740	4	[191]
		690	4	
Li ₁₇ Si ₄	17/4	800	1	[149, 150]
		440	24	
Li ₇ Sn ₂	11/2	850	2	[112]

3.3 Untersuchung von Phasenstabilitäten und -umwandlungen

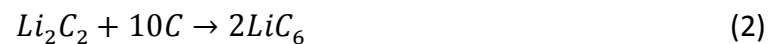
Sowohl Li-C-Proben als auch Proben aus den ternären Systemen Li-Si-C, Li-Sn-C und Li-Sn-Si wurden mittels Wärmebehandlungen und DSC untersucht. Die Li-C-Proben sind mit LC1-LC9 bezeichnet. In den ternären Systemen wurden insgesamt 6 verschiedene Zusammensetzungen mit Hilfe zahlreicher Proben untersucht, die sich in den verwendeten Ausgangsmaterialien und experimentellen Parametern unterscheiden und mit den Buchstaben A bis L bezeichnet sind. Proben, die sowohl mittels Wärmebehandlung als auch mittels DSC untersucht wurden, sind zusätzlich mit der Ziffer „2“ gekennzeichnet (z.B. Probe B2). Die Parameter dieser Untersuchungen sind für die Li-C Proben in Tabelle 6 und für die ternären Proben in Tabelle 7 zusammengefasst.

3.3.1 Langzeitwärmebehandlungen

Sämtliche Langzeitwärmebehandlungen wurden im Ofen LM 112 in der Handschuhbox durchgeführt, in dem auch die Synthese der binären Li-Legierungen stattfand. Das Ziel dieser Versuche war die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes bei der entsprechenden Wärmebehandlungstemperatur.

Li-C:

Im Fall der Li-C Verbindungen (LiC_6 , Li_2C_2) wurde der verwendete Stahltiegel für die Wärmebehandlungen wie bei der Herstellung mit Graphitfolie ausgekleidet. Die LiC_6 -Platten wurden bei 330 °C, derselben Temperatur, die auch für die Synthese verwendet wurde, für verschiedene Zeiten wärmebehandelt, und zwar für 72 h, 96 h, 144 h und 240 h (Proben LC1-LC4, siehe Tabelle 6). Zusätzlich wurden Wärmebehandlungen bei 550 °C, d.h. der Maximaltemperatur bei der DSC-Untersuchung von LiC_6 , durchgeführt. Dies geschah sowohl im mit Graphitfolie ausgekleideten Stahltiegel bei einer Wärmebehandlungszeit von 72 h (Probe LC5) als auch in einem zugeschweißten Ta-Tiegel unter He-Atmosphäre bei einer Wärmebehandlungszeit von 192 h (Probe LC6). Der letztgenannte Versuch wurde vom Kooperationspartner an der TU Clausthal durchgeführt. Für die zweifelsfreie Bestimmung der thermodynamisch stabilen Phasen im System Li-C wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, bei dem als Ausgangsstoffe Li_2C_2 und Graphit verwendet wurden (Probe LC7, siehe Tabelle 6). Ziel des Versuches war es herauszufinden, ob sich aus diesen Substanzen die Verbindung LiC_6 bilden kann. Die Ausgangsstoffe wurden im entsprechenden Verhältnis gemischt, welches laut Gleichung (2) notwendig wäre, um aus beiden Materialien die Interkalationsphase LiC_6 herzustellen:



Mit Hilfe einer Hebelpresse wurden die Ausgangsmaterialien zu einem Pressling verdichtet. Die Glühtemperatur lag für diese Probe wiederum bei 330 °C. Die Dauer der Wärmebehandlung betrug 500 h. Auf diese Weise sollte sichergestellt werden, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt. Zusätzlich wurde zu Vergleichszwecken auf dieselbe Weise wie oben beschrieben eine Probe aus Li_2C_2 und Graphit hergestellt, die keiner weiteren Wärmebehandlung ausgesetzt wurde.

Tabelle 6: Übersicht über die binären Li-C-Proben, die mittels Wärmebehandlung oder DSC untersucht wurden.

Ausgangs- mate- rialien	angestrebte Zusammensetzung		Probe	Wärmebehandlung		DSC	
	Li [at%]	C [at%]		T [°C]	t [h]	ΔT [K/min]	T_{\max} [°C]
LiC ₆	14	86	LC1	330	72	-	-
LiC ₆	14	86	LC2	330	96	-	-
LiC ₆	14	86	LC3	330	144	-	-
LiC ₆	14	86	LC4	330	240	-	-
LiC ₆	14	86	LC5	550	72	-	-
LiC ₆	14	86	LC6	550	192	-	-
Li ₂ C ₂ +C	14	86	LC7	330	500	-	-
Li ₂ C ₂	50	50	LC8	-	-	5	1100
LiC ₆	14	86	LC9	-	-	1	550

Ternäre Proben:

Nach der Einwaage der pulverförmigen Ausgangsstoffe wurden diese mit Hilfe einer Hebelpresse zu Presslingen verarbeitet (analog zu Probe LC7, siehe Tabelle 6). Für die Wärmebehandlungen der ternären Proben wurde W-Folie zur Tiegelauskleidung verwendet, weil sich Ta-Folie in Vorversuchen als reaktiv mit dem ternären Gemenge erwiesen hatte. Die Temperaturen für die Wärmebehandlungen müssen möglichst hoch sein, um eine ausreichend schnelle Diffusion und damit eine Umwandlung der eingebrachten Ausgangsphasen in die Gleichgewichtsphasen zu ermöglichen. Allerdings soll bei der zu untersuchenden Zusammensetzung keine Schmelzphase vorliegen, da bei der Abkühlung der Proben im Ofen im Anschluss an die Wärmebehandlung die peritektische Umwandlung nicht vollständig ablaufen wird. Dies kann wiederum dazu führen, dass in der abgekühlten Probe Phasen auftreten können, die im thermodynamischen Gleichgewicht nicht vorliegen würden. Die Temperaturen für die Wärmebehandlung wurden daher so gewählt, dass für die untersuchte Probenzusammensetzung laut den vorab berechneten Phasendiagrammen keine Schmelzphase, sondern ausschließlich Festphasen vorliegen. Bei der Untersuchung von ternären Proben wurden allerdings einzelne Komponenten aus den Randsystemen gezielt aufgeschmolzen, um die Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Komponenten zu erhöhen. Dies war der Fall bei den Proben im System Li-Si-C, bei denen die inkongruent schmelzenden Phasen Li₁₇Si₄ und Li₁₂Si₇ zur Einstellung der gewünschten Zusammensetzung verwendet wurden (Proben B, D, E). In diesen Fällen wurden die Glühtemperaturen zur Erhöhung der

Diffusionsgeschwindigkeit knapp oberhalb der peritektischen Temperaturen dieser Phasen gewählt. Vorversuche bei Temperaturen unterhalb der peritektischen Temperaturen hatten bei gleichen Wärmebehandlungsdauern keine Änderung der Phasenzusammensetzung im Vergleich zu den Ausgangsphasen zur Folge. Zudem lässt sich bei der Verwendung von metallischem Sn (Proben I, K) ein Aufschmelzen desselben aufgrund seiner geringen Schmelztemperatur von 231 °C bei moderaten Wärmebehandlungszeiten nicht vermeiden. Zusätzlich wurde die untersuchte Probe im System Li-Sn-Si (Probe L) für einen sehr kurzen Zeitraum auf 630 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur liegt ein geringer Anteil an Schmelzphase für diese Zusammensetzung vor. In Tabelle 7 sind alle untersuchten Proben mit ternärer Zusammensetzung sowie die zugehörigen Glühtemperaturen und Wärmebehandlungszeiten aufgeführt.

Tabelle 7: Übersicht über die Proben mit ternärer Zusammensetzung, die mittels Wärmebehandlung und/oder DSC untersucht wurden.

System	Zusammensetzung	Probe	Ausgangsmaterialien	Wärmebehandlung		DSC	
				T [°C]	t [h]	ΔT [K/min]	T _{max} [°C]
Li-Si-C	(1)	A	$\text{Li}_{12}\text{Si}_7 + \text{Li}_2\text{C}_2 + \text{SiC}$	-	-	5	1250
		B		650	96	-	-
		B2		650	96	5	830
		C	$\text{Li}_{17}\text{Si}_4 + \text{Li}_2\text{C}_2 + \text{SiC}$	630	96	-	-
		C2		630	96	5	830
	(2)	D	$\text{Li}_{17}\text{Si}_4 + \text{Li}_{12}\text{Si}_7 + \text{Li}_2\text{C}_2$	-	-	5	1250
		E		630	96	-	-
		E2		630	96	5	830
	(3)	F	$\text{Li}_7\text{Si}_3 + \text{Li}_{13}\text{Si}_4 + \text{C}$	650	96	-	-
		F2		650	96	5	830
		G		650	500	-	-
Li-Sn-C	(4)	H	$\text{Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Li}_2\text{C}_2$	650	96	-	-
		H2		650	96	5	830
	(5)	I	$\text{Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Sn}$	-	-	5	830
		K		650	96	-	-
		K2		650	96	5	830
Li-Si-Sn	(6)	L	$\text{Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Si}$	550	168	-	-
		L2		550	168	5	830

Die Wärmebehandlungszeit betrug für die meisten Proben 96 h. Die Probe im Li-Sn-Si System wurde aufgrund der niedrigeren Glühtemperatur 168 h wärmebehandelt. Zudem wurde für eine Probe im System Li-Si-C (Probe I) eine Glühzeit von 500 h gewählt, um die im Vorfeld vorhergesagte Bildung von Li_2C_2 und SiC aus $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 und Graphit zweifelsfrei nachweisen zu können und um eine verlässliche Aussage über die Stabilität der beteiligten Li-Si Phasen bei der eingestellten Zusammensetzung treffen zu können. Mit Ausnahme von Probe G wurden alle wärmebehandelten ternären Proben anschließend zusätzlich mittels DSC untersucht. Die in Tabelle 7 ebenfalls aufgeführten Proben A, D und I wurden dagegen vor der DSC-Analyse weder wärmebehandelt noch verpresst.

3.3.2 DSC-Untersuchungen

Die binären Phasen Li_2C_2 und LiC_6 (Proben LC8 und LC9, Tabelle 6) sowie ausgewählte ternäre Legierungen (siehe Abschnitt 3.1.3) wurden mittels DSC hinsichtlich der Umwandlungstemperaturen der involvierten Phasen untersucht. Zu deren Bestimmung wurde der Beginn des zugehörigen Signals verwendet (Onset). Die luftempfindlichen Proben wurden vor dem Versuch in Tantal- (Li-C-Proben) oder Wolframtiegeln (Proben aus ternären Systemen) eingeschweißt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug 5 K/min bzw. in Ausnahmefällen (LiC_6) 1 K/min (siehe Tabelle 6 und Tabelle 7). Da die verwendeten Tiegelmaterialien Ta und W bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff aus der Luft vollständig zu Oxiden reagieren, die zum Versagen des Materials führen [192, 193], wurde die Messung in Helium-Atmosphäre durchgeführt. Nach dem Einschweißen wurde der Tiegel zunächst einer Dichtheitsprüfung unterzogen: Hierfür wurde er für 10-20 Minuten im Vakuum Temperaturen ausgesetzt, die 100 K oberhalb der Maximaltemperatur im DSC lagen. Anschließend wurde der Tiegel auf Spuren von Niederschlagsbildung infolge von Gasaustritt untersucht. Das Einschweißen der Proben samt Dichtheitsprüfung sowie die DSC-Messungen wurden an der TU Clausthal in der Arbeitsgruppe von Prof. Schmid-Fetzer durchgeführt (vgl. [175, 194]). Nach der Messung erfolgte eine Untersuchung der Phasenzusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Es wurden zwei verschiedene Arten von ternärer Legierungen untersucht (siehe Tabelle 7), und zwar Proben, die vor der DSC-Analyse einer Wärmebehandlung ausgesetzt waren und Proben, bei denen vor der DSC-Analyse lediglich die Ausgangsphasen eingewogen und vermischt wurden (Proben A, D und I).

3.4 Gefüge- und Strukturcharakterisierung

3.4.1 Materialographische Probenpräparation der Li-GICs

Ausgewählte Li-GICs wurden im Lichtmikroskop hinsichtlich ihres Gefüges und der Phasenbildung während der Li-Interkalation und –Deinterkalation untersucht. Hierfür wurden diese Proben mittels Schleifen und Polieren materialographisch präpariert. Bei all diesen Prozessen wurde die hohe Reaktivität der Legierungen gegenüber O_2 , N_2 und H_2O beachtet. Die verwendeten Lubrikanten und Poliersuspensionen waren absolut H_2O -frei. Aufgrund der hohen Verschmutzungsgefahr bei der Arbeit mit flüssigen Lubrikanten und Suspensionen wurde die materialographische Probenpräparation, mit Ausnahme des Oberflächenfinishes, nicht in der Handschuhbox, sondern in mit Ar gefüllten Handschuhtaschen („Glove-Bag“, Hersteller: Glas-Col) durchgeführt (Abbildung 12a). In diese wurden eine Schleifmaschine (TSG 250, Proxxon), Werkzeug, Silica-Gel zur Verringerung des H_2O -Gehalts in der Atmosphäre sowie Sauerstoff-Absorber vom Typ RP-1A (C. Waller) eingebracht.

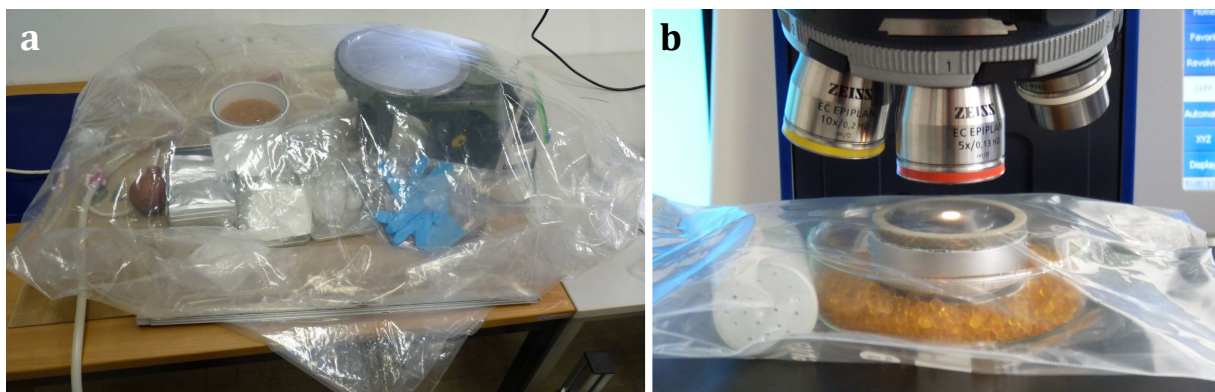


Abbildung 12: Vorgehensweise zur Gefügecharakterisierung von Li-Graphit-Interkalationsphasen: a) materialographische Präparation in der Handschuhtasche; b) Untersuchung im Lichtmikroskop.

Die Gefäße, in denen sich die flüssigen Schleif- und Poliermittel befinden, dürfen keine Verunreinigungen aus der Umgebungsatmosphäre enthalten und wurden daher in der Handschuhbox mit nachgereinigtem Ar geflutet. Schleifpapier und Poliertücher wurden in der Schleuse der Handschuhbox bei Unterdruck für mehrere Stunden getrocknet und anschließend unter Schutzgas gelagert, um Kontamination auszuschließen. Die zu präparierenden Li-C-Proben wurden über ein gasdichtes Transportgefäß in die Handschuhtasche transferiert. Die Handschuhtasche wurde mit Hilfe zweier Klammern verschlossen. Durch mehrmaliges Abpumpen und Fluten mit Argon 5.0 (Linde) wurde sichergestellt, dass während der Präparation keine Kontamination der Proben mit H_2O , O_2 und N_2 stattfand. Die Vorgehensweise bei der Präparation ist in [195] dokumentiert und wird im Folgenden kurz beschrieben.

Schleifen:

Die Proben wurden mit SiC-Papier unterschiedlicher Körnung (1200, 2500, 4000) von grob nach fein auf einer transportablen Schleifmaschine geschliffen (TSG 250, Proxxon). Die Drehzahl betrug 90 U/min. Als Lubrikant kam wasserfreies AUTOMET Lapping Oil (Buehler) zum Einsatz. Zwischendurch wurden die Proben mit wasserfreiem n-Hexan (<30 ppm H₂O, Rotidry®, Carl Roth) gespült.

Polieren:

Für die Politur wurde eine Suspension aus Al₂O₃-Pulver (Buehler Microspolish II) mit einer Korngröße von 0,3 µm in wasserfreiem n-Hexan verwendet. Die Politur wurde auf einem langflorigen Seidentuch durchgeführt (Microcloth, Fa. Buehler), welches auf derselben transportablen Schleifmaschine aufgebracht wurde, die schon beim Schleifen der Proben zum Einsatz kam. Die Drehzahl betrug ebenfalls 90 U/min.

Oberflächenfinish:

Die finale Oberflächenbearbeitung wurde auf einer ruhenden Polierscheibe (siehe oben) in der Handschuhbox von Hand durchgeführt. Dabei wurde die Probe für zwei bis drei Minuten langsam und mit wenig Druck über die Polierscheibe geführt. Anschließend war auf der Oberfläche der Probe eine weiße Schicht sichtbar, welche durch eine Reinigung im Ultraschallbad entfernt wurde. Diese fand außerhalb der Handschuhbox in einem mit Parafilm (Bemis) luftdicht verschlossenem Rollrandglas (10 ml, Carl Roth) statt, welches mit wasserfreiem n-Hexan gefüllt war. Die Reinigungsdauer betrug drei bis fünf Minuten.

Materialographische Präparation von Graphit

Zu Vergleichszwecken wurden die als Ausgangsmaterial bei der Herstellung der Li-GICs verwendeten Graphitplatten (Sigrafine R7500, SGL Carbon) ebenfalls materialographisch präpariert und im Lichtmikroskop untersucht. Besondere Vorkehrungen zur Vermeidung einer Kontamination mit der Umgebungsluft wurden hier nicht getroffen. Das Schleifen der Proben erfolgte mit SiC-Papier mit der Körnung 1200. Anschließend wurde die Probe mit Diamantsuspensionen auf Wasserbasis mit den Körnungen 9 µm, 3 µm und 1 µm poliert. Für das Oberflächenfinish wurde eine Diamantsuspension auf Ethanolbasis mit der Korngröße 0,25 µm verwendet.

Untersuchungen im Lichtmikroskop

Für die kontaminationsfreie Untersuchung der empfindlichen Li-C-Proben wurden diese in einen Polyethylenbeutel eingebracht (Abbildung 12b). Mittels Silika-Gel und Absorbentien vom Typ RP-1A wurden der H_2O - und O_2 -Gehalt in der Tüte reduziert. Für die Untersuchungen kam ein Mikroskop der Firma Zeiss (Axio Imager M2.m) zum Einsatz. Das Gefügebild wurde als z-Stapel aus mehreren Bildebenen zusammengesetzt.

3.4.2 Phasenidentifikation mittels Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) wurden die Li-Legierungen hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung untersucht. Für die Messungen kam ein Diffraktometer vom Typ Bruker D8 Discover mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda=0,154 \text{ nm}$) in Bragg-Brentano-Geometrie zum Einsatz, welches mit einem Flächendetektor (Hi-Star, bzw. bei späteren Messungen Vantek 500) ausgestattet war. Die Verwendung eines luftdichten Probenhalters (Bruker) ermöglichte den Einsatz von XRD als Standardmethode zur Charakterisierung der in dieser Arbeit aufgeführten binären und ternären Li-Legierungen, da schnell und reproduzierbar Messungen unter Luftabschluss durchgeführt werden konnten. Vor der Untersuchung wurden die in der Regel spröden Li-Verbindungen in einem Mörser in der Handschuhbox zu Pulver zerrieben und anschließend in eine geeignete Halterung eingepresst. Eine Ausnahme stellten hier die Li-GICs dar, welche in Plattenform untersucht wurden (siehe Abbildung 11). Die Proben befanden sich während der Messung in Rotation, um den Einfluss von eventuell auftretenden Vorzugsorientierungen auf die gemessenen Reflexintensitäten zu verringern. Die Auswertung der gemessenen Diffraktogramme wurde mit Hilfe der Programme Diffrac Plus Evaluation (Bruker) sowie MAUD (Materials Analysis Using Diffraction [196]) durchgeführt.

Zusätzlich kam die Röntgendiffraktometrie in Kombination mit den in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen metallographischen Methoden bei der Untersuchung der Phasenbildungsvorgänge in Li-GICs während der Li-Interkalation und -Deinterkalation zum Einsatz. Dafür wurden unterschiedlich lang wärmebehandelte LiC_6 -Proben sowie eine Probe mit Li-Gradient untersucht. Bei der Untersuchung letztgenannter Probe wurden sieben verschiedene Abschnitte der Probe mittels XRD charakterisiert (Abbildung 11b). Alle Messungen wurden nach der metallographischen Präparation durchgeführt, welche einen leichten Einfluss auf den Li-Gehalt der Proben hat [195]. Die Untersuchung der Li-GICs mittels XRD unterscheidet sich in mehreren Punkten von der Untersuchung der anderen, pulverförmigen Li-Verbindungen. Eine Verarbeitung zu Pulver konnte bei diesen Proben nicht durchgeführt werden, ohne dass

sich die Zusammensetzung der Probe aufgrund von Li-Verlust deutlich verändert. Die Proben wurden daher in Plattenform untersucht. Zusätzlich tritt bei diesen Proben in Abhängigkeit der Li-Konzentration eine Änderung der interplanaren Abstände zwischen den Graphenlagen und damit eine Variation des Gitterparameters c auf [8, 38, 39] (Abschnitt 4.1.3). Dies wiederum führt zu einer Veränderung des beobachteten Beugungswinkels. Dieser unterliegt jedoch zusätzlich anderen Einflussfaktoren. Beispielsweise kann die Position des beobachteten Reflexes auch durch eine exzentrische Probenpositionierung, auch bekannt als Höhenversatz (die Probenoberfläche befindet sich außerhalb des Fokussierkreises des Diffraktometers), oder aufgrund von inneren Spannungen (gleichmäßige Stauchung oder Dehnung der Netzebenenabstände) beeinflusst werden. Die bei der Herstellung der Li-GICs verwendeten Graphitplatten wiesen bereits einen vom Literaturwert [197] abweichenden Wert des c -Parameters auf (Abbildung 13a). Um verlässliche Aussagen über die in der untersuchten Probe auftretenden Phasen treffen zu können, ist daher die Verwendung eines internen Standards mit definierten Reflexpositionen notwendig (Abbildung 13). Die internen Standards wurden so gewählt, dass im Diffraktogramm keine Reflexüberlappung zwischen dem Standard und dem Probenmaterial vorlag. Die Standardsubstanzen werden normalerweise der zu untersuchenden Probe in Form eines Pulvers beigemischt [198]. Daher wurde der verwendete Graphit durch Abschaben mit Hilfe eines Messers zu Pulver verarbeitet und anschließend mit Si-Pulver (GfE, solar grade) vermischt. Da die Li-GICs in Plattenform analysiert werden mussten, konnte hier kein Pulver beigemischt werden. Stattdessen wurde Sn-Pulver (Alfa Aesar, 99,85%) auf die Proben gestreut, welches teilweise auf der Oberfläche haften blieb. Durch die Verwendung der Standards konnte der Einfluss des Höhenversatzes beseitigt werden. Somit ist eine genaue Bestimmung der Gitterparameter möglich. Die Proben wurden sowohl mit als auch ohne internen Standard gemessen. Die mittels der Messungen mit internen Standards bestimmten Gitterparameter wurden als Eingangsparameter für die Korrektur des Beugungswinkels der Messungen ohne internen Standard verwendet. Die auf diese Weise korrigierten Messungen wurden wiederum für die vergleichende Untersuchung des Gitterparameters c in Abhängigkeit des Li-Gehaltes mit Hilfe des zugehörigen Beugungswinkels (siehe Abschnitt 4.1.3) verwendet, da sie im Vergleich zu den Messungen mit Standard höhere Röntgenintensitäten aufweisen.

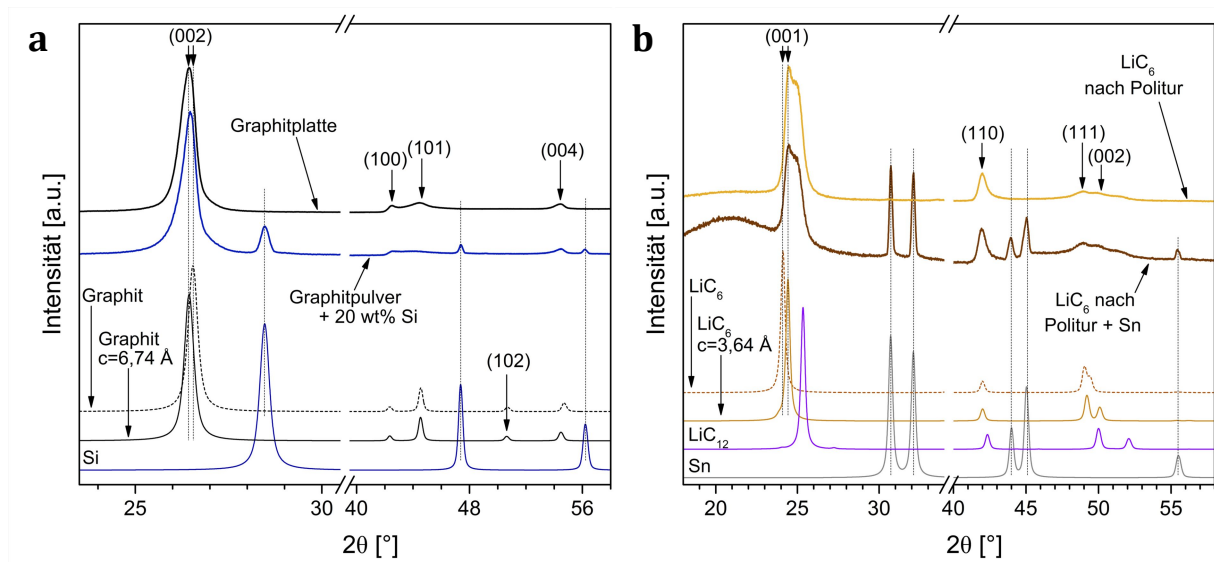


Abbildung 13: Röntgendiffraktogramme von a) den als Ausgangsmaterial verwendeten Graphitplatten; und b) einer polierten LiC_6 -Probe, mit (blau bzw. dunkelgelb) und ohne (schwarz bzw. hellgelb) internem Standard; die Kurven im unteren Bildbereich zeigen aus Strukturdaten berechnete Diffraktogramme von Graphit [197] und LiC_6 [33] nach Modifikation des Gitterparameters c , sowie Si [110] und Sn [199].

3.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

In einer Probe aus einem ternären System können im thermodynamischen Gleichgewicht maximal vier Phasen nebeneinander vorliegen. Zusätzlich können Verunreinigungen und Ungleichgewichtsphasen in der Probe enthalten sein. Bei einer Vielzahl der Phasen in der Probe kann es im Röntgendiffraktogramm zu Reflexüberlappungen kommen, was die Phasenidentifikation mittels XRD erschwert. Zudem ist die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung von der Ordnungszahl der in der untersuchten Substanz enthaltenen Elemente abhängig [198, 200]. Elemente mit höherer Ordnungszahl verursachen eine höhere Intensität der im Diffraktogramm sichtbaren Reflexe. Liegen in einer Probe Phasen vor, die Elemente mit hoher Ordnungszahl enthalten, so weisen die Reflexe dieser Phasen im Vergleich zu denen anderer Phasen eine sehr hohe Intensität auf. In Verbindung mit der bereits erwähnten Reflexüberlappung führt das dazu, dass in der Probe enthaltene kristalline Phasen mit niedrigen Reflexintensitäten und/oder niedrigem Volumenanteil nur sehr schwer identifiziert werden können. In dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Li-Si-Sn-C System trifft dies vor allem auf Proben zu, die Li-Sn-Verbindungen (hohe Reflexintensität) enthalten, da Sn im Vergleich zu den anderen Elementen die mit Abstand höchste Ordnungszahl aufweist.

Der zweifelsfreie Nachweis aller in der Probe enthaltenen Phasen erfordert daher ein Verfahren mit ausreichender Ortsauflösung, um die einzelnen Verbindungen lokal

identifizieren zu können. Beugungsexperimente an einzelnen Kristallen im TEM ermöglichen eine zweifelsfreie Identifikation der Phase ohne Reflexüberlappungen. Daher wurde die Phasenbildung in einigen ausgewählten Proben aus den untersuchten ternären Systemen (Tabelle 8) mittels Feinbereichsbeugung (engl. selected area electron diffraction, SAED) im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) wurde die Probe zudem hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht, um zusätzlich einen Eindruck über enthaltene Verunreinigungen zu erlangen. Für die Messungen kam ein JEOL JEM-3010 mit 300 kV Beschleunigungsspannung zum Einsatz.

Tabelle 8: Proben mit ternärer Zusammensetzung, die im TEM untersucht wurden.

System	Zusammensetzung	Probe
Li-Si-C	(3)	G
Li-Sn-C	(4)	H
	(5)	K
Li-Sn-Si	(6)	L
	(6)	L2

Die zu untersuchenden Proben müssen elektronentransparent sein und wurden daher mittels Mörser und Stößel in der Handschuhbox zu feinem Pulver zermahlen. Das Pulver wurde anschließend in ein Rollrandglas gegeben (10 ml, Carl Roth) und in wasserfreiem n-Hexan (<30 ppm H₂O, Rotidry®, Carl Roth) dispergiert. Anschließend erfolgte ein Desagglomerieren im Ultraschallbad. Die Suspension wurde dann mit einer Pipette auf einen Kohle-Loch-Film (Plano) getropft. Für den Transfer der luftempfindlichen Proben zum Elektronenmikroskop wurde der TEM-Halter samt Probe in verschließbare Zip-Lock-Beutel eingebracht (Abbildung 14a). An der Schleuse des TEM war eine Handschuhtasche (Glas-Col) luftdicht befestigt, in die der TEM-Halter mit den schützenden Beuteln überführt wurde (Abbildung 14b). In der Handschuhtasche befanden sich außerdem noch Silica-Gel und Sauerstoffabsorber vom Typ RP-1A (C.Waller). Durch mehrmaliges Fluten und Abpumpen der Handschuhtasche wurde eine Schutzgasatmosphäre hergestellt (vgl. Abschnitt 3.4.1), so dass beim Einschleusen der empfindlichen Proben die Verunreinigung durch O₂, N₂ und H₂O minimiert wurde.

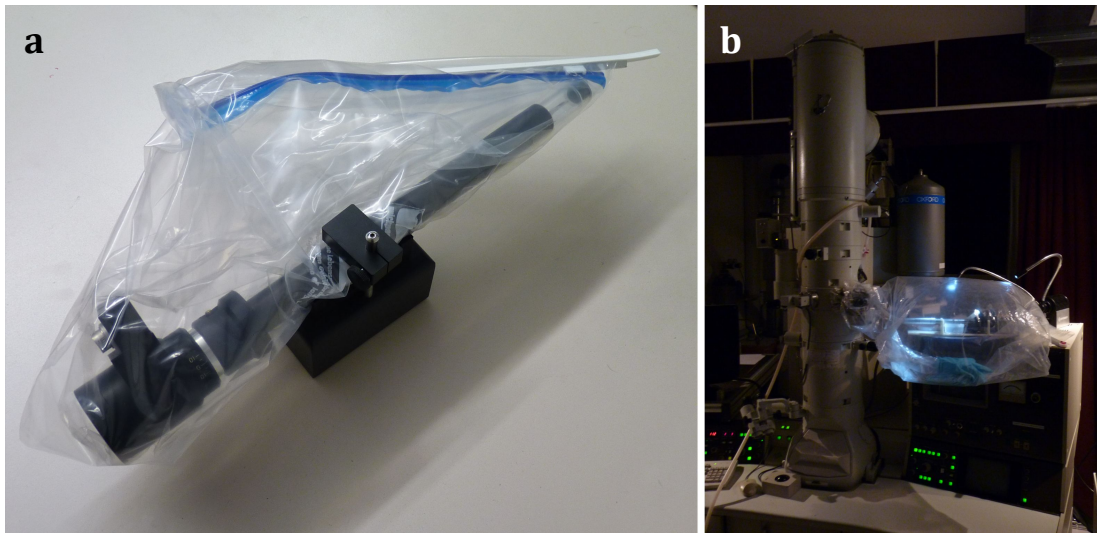


Abbildung 14: Vorkehrungen für den kontaminationsfreien Transfer von TEM-Proben: a) TEM-Halter in zwei mit Ar gefluteten Beuteln; b) Handschuhtasche an TEM-Schleuse.

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchungen im System Li-C

4.1.1 Ausgangsmaterialien

Im binären System Li-C wurden zwei Legierungen mit Zusammensetzungen untersucht, die denen der Verbindungen Li_2C_2 und LiC_6 entsprechen. Für die Durchführung der Untersuchungen wurden diese Verbindungen phasenrein hergestellt. Die Charakterisierung und Zuordnung der hergestellten Phasen fand mittels XRD statt. Abbildung 15 zeigt Diffraktogramme der binären Verbindungen Li_2C_2 und LiC_6 . Zudem sind aus kristallographischen Daten der Verbindungen berechnete Kurven (blau) dargestellt. Die Identifikation der Phasen in den Proben erfolgte durch den Abgleich der berechneten und gemessenen Diffraktogramme.

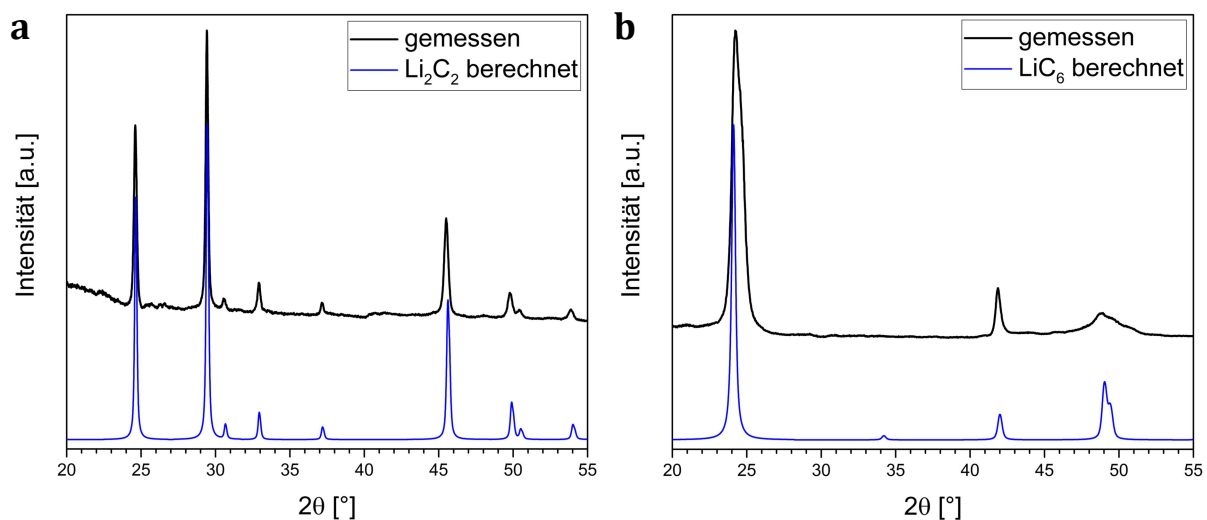


Abbildung 15: Röntgendiffraktogramme der Ausgangsmaterialien bei der Untersuchung des Li-C-Systems; a) Li_2C_2 ; b) LiC_6 ; gemessene Kurven sind schwarz, aus Strukturdaten [33, 187] berechnete Kurven blau dargestellt.

In Abbildung 15 wird die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Kurven von Li_2C_2 (a) und LiC_6 (b) deutlich. Im Diffraktogramm von LiC_6 ist eine Verschiebung des Beugungsmaximums mit der höchsten Intensität, welches der (001)-Netzebenenschar zugeordnet wird, zu einem etwas höheren Beugungswinkel ($24,5^\circ$) im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm ($24,1^\circ$) auffällig (siehe auch Abbildung 13b). Zudem ist dieser Reflex deutlich breiter als der (002)-Reflex in den Diffraktogrammen der als Ausgangsmaterial verwendeten Graphitplatten (siehe Abbildung 13a). Abweichungen des Beugungswinkels

und eine höhere Reflexbreite sind zudem ebenfalls bei den Reflexen bei 49° sichtbar. Diese Beugungsmaxima stammen von den Netzebenenscharen (111) ($49,0^\circ$) bzw. (002) ($49,4^\circ$). Für die Interpretation der Diffraktogramme von LiC_6 waren XRD-Untersuchungen des bei der Herstellung dieser Legierung verwendeten Graphits notwendig. In Abbildung 13a in Abschnitt 3.4.2 ist ein Diffraktogramm der als Ausgangsmaterial verwendeten Graphitplatten dargestellt (schwarze Kurve). Die Phasenidentifikation von Graphit wurde in dieser Arbeit auf Grundlage der Strukturdaten von *Trucano et al.* [197] durchgeführt. Der (002)-Reflex von Graphit ist im gemessenen Diffraktogramm im Gegensatz zu den anderen Reflexen sehr stark ausgeprägt und im Vergleich zum aus Literaturdaten gewonnenen Diffraktogramm zu einem etwas kleineren Beugungswinkel verschoben ($26,4^\circ$ statt $26,5^\circ$). Dies bedeutet einen leicht erhöhten Wert für den Gitterparameter c einher. Zudem weisen der (100)- und der (101)-Reflex eine sehr große Breite auf. Der (102)-Reflex von Graphit fehlt im gemessenen Diffraktogramm. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde bei der Berechnung der Vergleichsdiffraktogramme für die Phasenidentifikation in allen weiteren Proben in dieser Arbeit ein angepasster Wert für den Gitterparameter c verwendet ($6,74 \text{ \AA}$ statt $6,71 \text{ \AA}$, siehe dünne schwarze Kurve in Abbildung 13a). Für die Identifikation der LiC_6 -Phase wurde ebenfalls ein modifizierter c -Wert für die Berechnung der Vergleichsdiffraktogramme auf Grundlage der Strukturdaten von *Vadlamani et al.* [33] verwendet ($3,64 \text{ \AA}$ statt $3,69 \text{ \AA}$).

4.1.2 Thermodynamische Stabilität von Li-C-Legierungen

DSC- Untersuchungen von Li_2C_2 und LiC_6

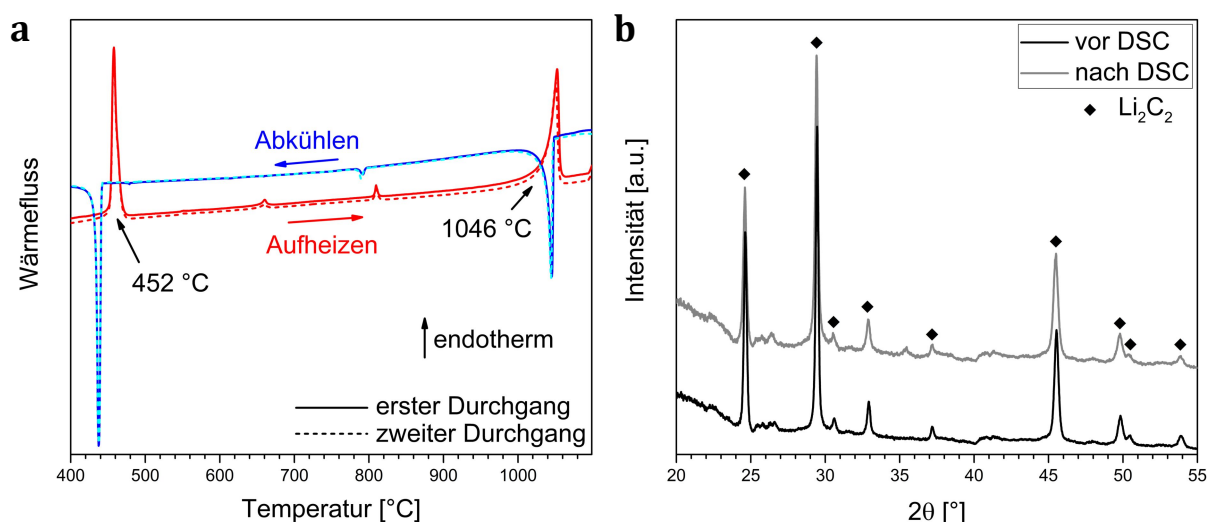


Abbildung 16: a) DSC-Kurven von Li_2C_2 mit zwei Durchgängen, Aufheizrate 5 K/min ; b) Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Li_2C_2 vor und nach DSC, kein Unterschied der Phasenzusammensetzung im Diffraktogramm erkennbar.

Abbildung 16a zeigt die DSC-Messkurven von Li_2C_2 . In beiden Durchgängen sind reversible Signale bei 452 °C und 1046 °C erkennbar. Diese repräsentieren eine Festphasenumwandlung (452 °C) sowie das Aufschmelzen von Li_2C_2 (1046 °C). Im Diffraktogramm ist sowohl vor als auch nach den Zyklen im DSC nur Li_2C_2 eindeutig identifizierbar (Abbildung 16b). Die Phasenzusammensetzung der Probe wurde daher durch die DSC-Zyklen nicht beeinflusst.

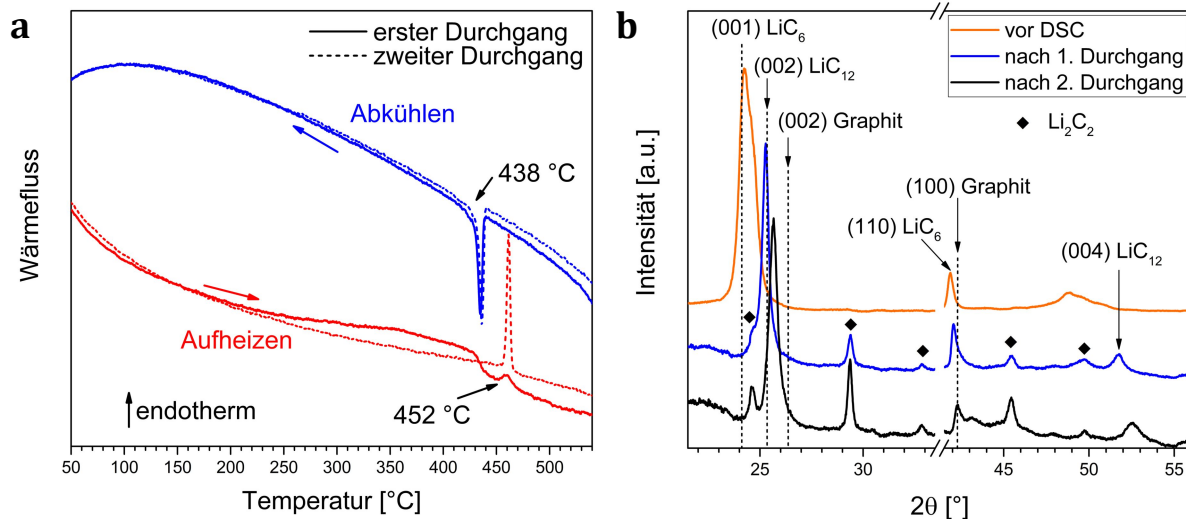


Abbildung 17: a) DSC-Kurven von LiC_6 mit zwei Durchgängen mit der Aufheizrate 1 K/min; b) Vergleich der Röntgendiffraktogramme von LiC_6 vor DSC (orangefarbene Kurve), nach einem Durchgang (Aufheizrate 5 K/min, blaue Kurve) und nach zwei Durchgängen (Aufheizrate 1 K/min, schwarze Kurve).

In Abbildung 17a ist das Ergebnis der DSC-Messung der LiC_6 -Proben abgebildet. Im ersten Durchgang ist während des Aufheizens ein schwach ausgeprägtes endothermes Signal sichtbar, das sich über einen Temperaturbereich von 200 °C bis 430 °C erstreckt. Beim Abkühlen und während des zweiten Durchgangs ist dieses Signal nicht mehr sichtbar. Es handelt sich daher um ein irreversibles Signal. Zusätzlich gibt es ein reversibles Signal bei 452 °C, welches während des Aufheizens im ersten Durchgang sehr gering, während des Abkühlens jedoch sehr deutlich ausgeprägt ist. Bei dieser Temperatur findet eine Festphasenumwandlung von Li_2C_2 statt. Im zweiten Durchgang ist ausschließlich dieses Signal während des Aufheizens und Abkühlens erkennbar. Die XRD-Messungen zeigen deutliche Unterschiede der Proben im Ausgangszustand und nach den DSC-Messungen. Nach einem Durchgang (Aufheizrate 5 K/min) sind im Diffraktogramm Reflexe erkennbar, die der Verbindung Li_2C_2 zugeordnet werden können (Abbildung 17b). Nach zwei Durchläufen (Aufheizrate 1 K/min) sind diese noch deutlicher ausgeprägt. Es hat sich daher während der DSC-Messung Li_2C_2 gebildet. Zudem tritt eine Verschiebung der Positionen der (00l)-Reflexe zu höheren Beugungswinkeln auf. Die Winkelposition des Reflexes mit der höchsten Intensität ((001)-

Reflex von LiC_6) liegt vor der DSC-Messung bei $24,3^\circ$. Nach dem ersten Durchgang hat sich der Reflex zu $25,3^\circ$ und nach dem zweiten Durchgang zu $25,6^\circ$ verschoben (Abbildung 17b). Somit liegt die Winkelpositionen dieses Beugungsmaximums zwischen dem theoretischen Wert des (002)-Reflexes von LiC_{12} [33] und dem des (002)-Reflexes von Graphit (vgl. Abschnitte 3.4.2 und 4.1.1).

Langzeitwärmebehandlungen

Sowohl LiC_6 -Proben (Probe LC1, Abschnitt 3.2.1) als auch ein verpresstes Gemisch aus Li_2C_2 und Graphit (Probe LC7, Abschnitt 3.3.1) wurden Langzeitwärmebehandlungen ausgesetzt, um die thermodynamische Stabilität der Ausgangsphasen sowie gegebenenfalls deren Umwandlung zu untersuchen.

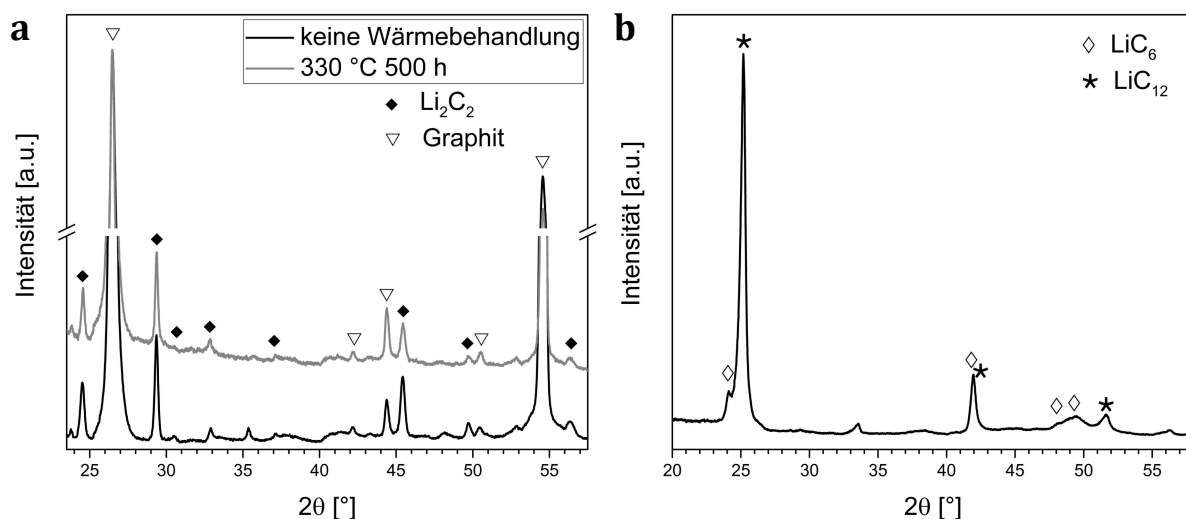


Abbildung 18: Röntgendiffraktogramme von bei 330°C langzeitwärmebehandelten Li-C-Proben; a) Gemisch aus Graphit und Li_2C_2 , nicht wärmebehandelt (schwarz) und nach 500 h Wärmebehandlung (grau); b) LiC_6 nach 72 h Wärmebehandlung.

Abbildung 18 zeigt Diffraktogramme der bei 330°C wärmebehandelten Proben. In den Diffraktogrammen des Li_2C_2 -Graphit-Gemisches sind keine qualitativen Unterschiede zwischen der für 500 h wärmebehandelten und der nicht wärmebehandelten Probe sichtbar (Abbildung 18a). Bei ca. $35,5^\circ$ ist ein Reflex von geringer Intensität erkennbar, welcher im Diffraktogramm nach der Wärmebehandlung kaum noch sichtbar ist. Dieser wurde, ebenso wie der Reflex bei $52,9^\circ$, der Phase Al_2O_3 zugeordnet, die aufgrund von Abrieb während des Zermahlens zu Pulver im Mörser in geringen Anteilen in der Probe vorliegt. Beide Proben enthalten die als Ausgangsmaterial eingesetzten Phasen Li_2C_2 und Graphit. Im Gegensatz dazu hat die Wärmebehandlung der LiC_6 -Probe bei 330°C für 72 h (Abbildung 18b) zu einer Veränderung der Phasenzusammensetzung im Vergleich zum Ausgangszustand (Abbildung

18b) geführt. Das Diffraktogramm zeigt Reflexe der beiden Phasen LiC_6 und LiC_{12} , wobei die LiC_{12} -Reflexe eine höhere Intensität aufweisen. Zusätzlich deutet ein Reflex geringer Intensität bei $33,5^\circ$ auf einen geringfügigen Anteil Li_2O in der Probe hin. Die Bildung von Li_2C_2 wurde in dieser Probe nicht beobachtet.

Zusätzlich wurden LiC_6 -Proben bei 550°C wärmebehandelt (Proben LC5 und LC6). Diese Experimente wurden in zwei unterschiedlichen Versuchsanordnungen (siehe Abschnitt 3.3.1) durchgeführt. Abbildung 19 zeigt das Ergebnis von XRD-Messungen beider Proben.

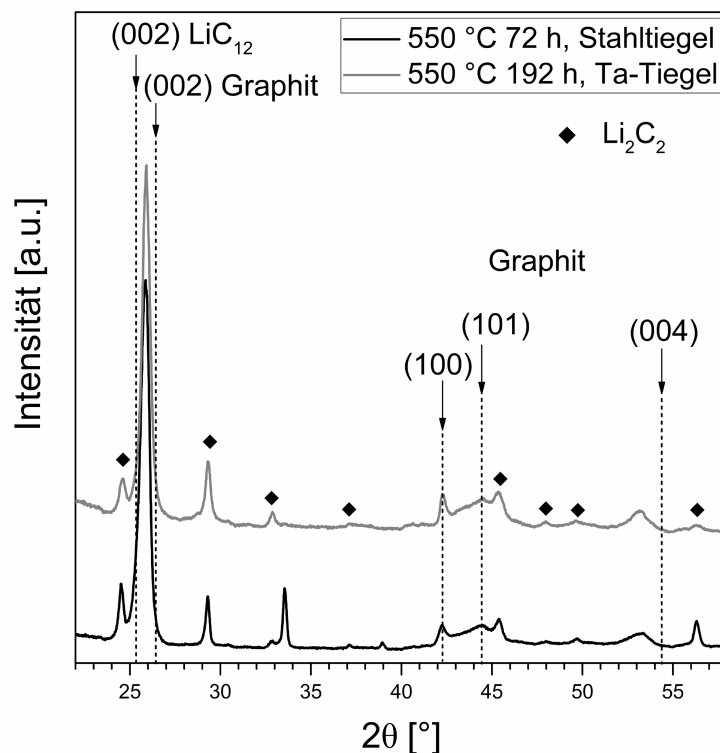


Abbildung 19: Röntgendiffraktogramme von bei 550°C langzeitwärmebehandelten LiC_6 -Proben; 72 h im Stahltiegel (schwarz); 192 h im zugeschweißten Ta-Tiegel (grau).

In beiden Diffraktogrammen sind Reflexe der Li_2C_2 -Phase erkennbar, welche sich während der Experimente gebildet hat. Zusätzlich sind Beugungsmaxima identifizierbar, die sich der Kristallstruktur von Graphit zuordnen lassen. Der (002)- und der (004)-Reflex weisen allerdings eine Abweichung des Beugungswinkels im Vergleich zu den Reflexpositionen des zur Probenherstellung verwendeten Graphits ($25,8^\circ$ statt $26,4^\circ$ bzw. $53,2^\circ$ statt $54,4^\circ$, siehe auch Abbildung 13a) auf. Die Positionen des (100)- und (101)-Reflexes zeigen dagegen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Strukturdaten. Das Diffraktogramm der im Stahltiegel in der Handschuhbox wärmebehandelten Probe zeigt zudem einen Reflex bei $33,5^\circ$, der dem Oxid Li_2O zugeordnet werden kann.

4.1.3 Phasenbildung in Li-GICs

In den bisher beschriebenen Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich Li-GICs durch Wärmebehandlungen herstellen (Abschnitt 4.1.1) und hinsichtlich ihres Li-Gehaltes modifizieren lassen (Abschnitt 4.1.2). Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen von Li-C-Proben vorgestellt, deren Li-Gehalt durch Wärmebehandlungsexperimente gezielt variiert wurde, um die Phasenbildung während des Ein- und Ausbaus von Li-Ionen in Graphit aufzuklären. Zu diesem Zweck wurden XRD-Messungen mit materialographischen Untersuchungen kombiniert.

Li-Deinterkalation (Wärmebehandlung von LiC_6)

Der Einfluss unterschiedlicher Wärmebehandlungszeiten bei 330 °C (Proben LC1-LC4) auf die Phasenzusammensetzung von Li-GICs wurde mit XRD untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt.

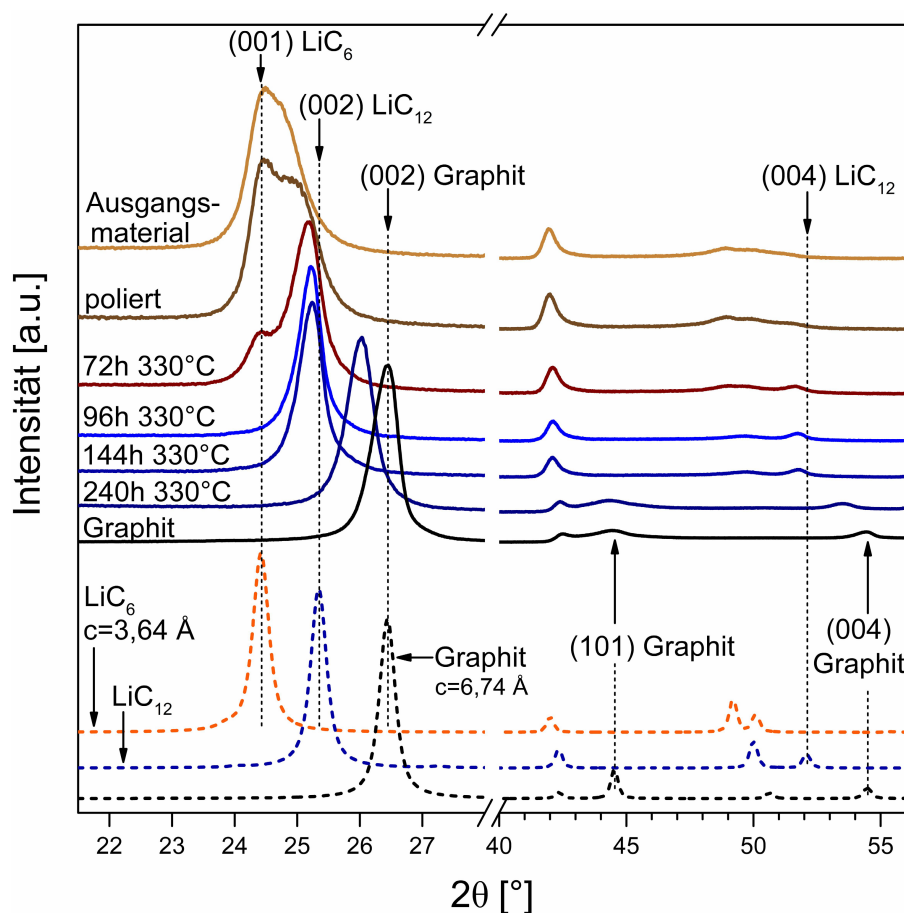


Abbildung 20: Röntgendiffraktogramme von LiC_6 -Proben im Ausgangszustand, nach materialographischer Präparation und nach Wärmebehandlungen sowie vom Ausgangsmaterial Graphit, angeordnet mit zunehmender Wärmebehandlungszeit von oben nach unten; die gestrichelten Kurven sind aus Strukturdaten von LiC_6 [33], LiC_{12} [33] und Graphit [197] berechnet, der Gitterparameter c wurde für Graphit und LiC_6 angepasst.

Diffraktogramme der nicht wärmebehandelten LiC_6 -Probe mit und ohne materialographische Bearbeitung sowie des für die Probenherstellung benutzten Graphits sind ebenfalls in Abbildung 20 abgebildet. Die gestrichelten Diffraktogramme am unteren Ende der Abbildung wurden aus den Strukturdaten von LiC_6 [33], LiC_{12} [33] und Graphit [197] berechnet, wobei im Falle von LiC_6 und Graphit der Gitterparameter c leicht abgeändert wurde (siehe Abschnitte 3.4.2 und 4.1.1). Das Ausgangsmaterial zeigt einen breiten Reflex, dessen Maximum bei $24,5^\circ$ liegt. Dieser wird durch Überlagerung zweier Reflexe gebildet, was bei der Betrachtung des Diffraktogrammes der Probe nach der materialographischen Präparation mit abschließender Politur deutlich wird, in dem neben dem (001) Reflex von LiC_6 der (002) Reflex von LiC_{12} bei $24,9^\circ$ deutlich sichtbar ist. Die Proben beinhalten daher vor der Wärmebehandlung neben LiC_6 auch die LiC_{12} -Phase. Dies wird auch im Gefügebild dieser Probe deutlich (Abbildung 21a).

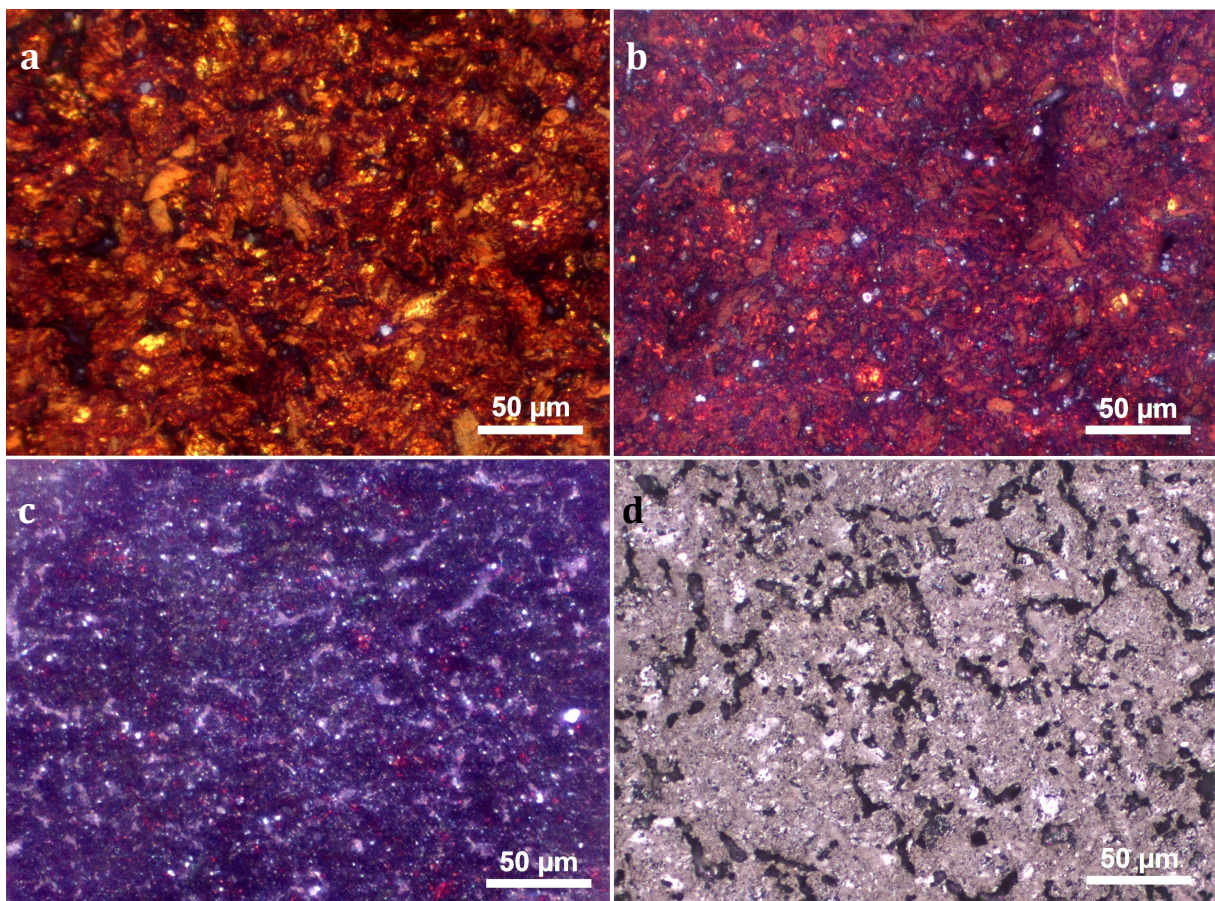


Abbildung 21: Gefügebildern von Li-Graphit-Interkalationsphasen und Graphit, abnehmender Li-Gehalt von a) nach d); a) nach Politur; b) nach 72 h Wärmebehandlung bei 330°C ; c) nach 96 h Wärmebehandlung bei 330°C ; d) bei der Herstellung der Li-C-Proben verwendetes Graphit.

Zwei Phasen können hier deutlich unterschieden werden: Hellgelbe Partikel mit einer Größe von 10-20 μm , sowie eine diese Partikel umgebende orangerote Phase. Zudem sind Poren sichtbar, welche im Bild schwarz erscheinen und bereits im Ausgangsmaterial Graphit beobachtet werden können (Abbildung 21d). Nach 72 h Wärmebehandlung ist der (002) Reflex von LiC_{12} wesentlich deutlicher ausgeprägt als der (001) Reflex von LiC_6 . Im Vergleich zur Probe im Ausgangszustand ist der (002)-Reflex zu einem höheren Beugungswinkel verschoben. Zudem ist ein Reflex bei $51,5^\circ$ im Diffraktogramm sichtbar, welcher der (004)-Netzebenenschar der LiC_{12} -Phase zugeordnet werden kann (rote Kurve in Abbildung 20). Der Anteil der LiC_{12} -Phase hat also im Vergleich zu LiC_6 deutlich zugenommen. Die Beugungswinkel der (002)-Reflexe der LiC_{12} -Phase sind niedriger als die aus den Strukturdaten [33] berechneten. Dies geht mit einem höheren c-Gitterparameter der LiC_{12} -Phase im Vergleich zum Literaturwert einher (Abbildung 24a). Der Beugungswinkel des (001)-Reflexes und der c-Gitterparameter der LiC_6 -Phase sind dagegen nahezu konstant geblieben. Im Gefügebild (Abbildung 21b) sind erneut Partikel mit einer Größe von ca. 20 μm sichtbar, die jedoch im Gegensatz zur nicht wärmebehandelten Probe dunkelgelb erscheinen. Der Anteil der diese Partikel umgebenden Phase hat sich leicht erhöht, zudem hat die Phase eine rotviolette Farbe angenommen. Nach 96 h Wärmebehandlung ist die LiC_6 -Phase nicht mehr im Diffraktogramm identifizierbar. Der (002)-Reflex von LiC_{12} hat sich erneut zu einem höheren Beugungswinkel (und damit niedrigerem Wert für c) verschoben, ist jedoch nach wie vor niedriger als der theoretische, aus Strukturdaten berechnete Wert (Abbildung 20, blaue Kurve). Das Gefüge dieser Probe (Abbildung 21c) weist im Gegensatz zu den oben besprochenen keine deutlich sichtbaren Partikel im μm -Bereich, sondern lediglich kleine, punktförmige Bereiche rötlicher Färbung auf, die von einer dunkelblauen Phase umgeben sind. Die roten Punkte können der LiC_6 -Phase zugeordnet werden, welche aufgrund ihres geringen Volumenanteils nicht mehr im Diffraktogramm identifizierbar ist (hellblaue Kurve in Abbildung 20). Zusätzlich sind weiße Bereiche erkennbar, die auf Reste der bei der Politur verwendeten Suspension zurückzuführen sind, die sich in Poren der Probe abgesetzt haben. Politurrückstände in Form von weißen Bereichen sind neben den bereits erwähnten Poren auch im ansonsten nur aus einer Phase bestehenden Gefüge des Ausgangsmaterials Graphit sichtbar (Abbildung 21d). Aus dem Vergleich der Diffraktogramme mit den Gefügebildern geht deutlich hervor, dass es sich bei den hellgelben Partikeln um die LiC_6 -Phase handelt, da sich der Anteil dieser Partikel im Gefügebild parallel zum Anteil von LiC_6 in den Diffraktogrammen mit abnehmendem Li-Gehalt verringert, während der Anteil der umgebenden

Phase zunimmt. Dieser kann die Phase LiC_{12} zugeordnet werden. Die Farbe dieser Phase zeigt jedoch eine deutliche Abhängigkeit vom Li-Gehalte der untersuchten Proben. Mit zunehmender Wärmebehandlungsdauer und somit abnehmendem Li-Gehalt ändert sich die Farbe dieser Phase von orangerot zu dunkelblau. Dies geht mit einer kontinuierlichen Verschiebung des Beugungswinkels des (002)-Reflexes der LiC_{12} -Phase zu höheren Winkeln und somit einer Verringerung des Wertes für den Gitterparameter c einher (blaue Punkte in Abbildung 24a, bzw. Peakverschiebung in Abbildung 20). Insgesamt deuten sowohl die Entwicklung des c -Wertes als auch der Farbe der in den Gefügebildern dominanten, umgebenden Phase darauf hin, dass diese einen variablen Li-Gehalt aufweist. Daher ist die Bezeichnung „stage 2“ anstelle von LiC_{12} sinnvoller. Das Diffraktogramm der Probe, die für 144 h wärmebehandelt wurde, zeigt hinsichtlich Phasenzusammensetzung und Reflexpositionen keinen erkennbaren Unterschied zu der Probe, die 96 h wärmebehandelt wurde. Nach 240 h Wärmebehandlung ist eine deutliche Verschiebung des (002)-Reflexes zu einem höheren Beugungswinkel erkennbar. Zudem ist eine Verschiebung des (004)-Reflexes zu einem niedrigeren Beugungswinkel im Diffraktogramm sichtbar. Die Werte für Beugungswinkel und Gitterparameter (Abbildung 24a) liegen nun zwischen den Literaturwerten für LiC_{12} und Graphit. Zudem ist ein neues Beugungsmaximum erkennbar, das dem (101)-Reflex von Graphit zugeordnet werden kann (Abbildung 20, dunkelblaue Kurve). Die Bildung von Li_2C_2 wurde auch nach sehr langen Wärmebehandlungszeiten nicht beobachtet.

Li-Interkalation (Probe mit Li-Gradient)

Für die Untersuchung der Phasenbildungsprozesse während der Li-Interkalation wurde eine Probe mit Li-Gradient hergestellt, die sich in sieben verschiedene Bereiche einteilen lässt (siehe Abbildung 11b, Abschnitt 3.2.1). Bereich 1 weist dabei den höchsten, Bereich 7 den niedrigsten Li-Gehalt auf. Abbildung 22 zeigt die Diffraktogramme der unterschiedlichen Bereiche dieser Probe, geordnet von hohen (Bereich 1) zu niedrigen Li-Gehalten. Die Abhängigkeit des Gitterparameters c vom Li-Gehalt ist in Abbildung 24b dargestellt. Hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Phasenzusammensetzung und Li-Gehalt zeigt diese Probe große Ähnlichkeiten zu den wärmebehandelten Li-C-Proben. Die Diffraktogramme der Bereiche 1 bis 4 (Abbildung 22) zeigen Reflexe sowohl von LiC_6 als auch von stage 2 (LiC_{12}). Die Intensität der LiC_6 -Reflexe nimmt im Vergleich zu den LiC_{12} -Reflexen von Bereich 1 zu Bereich 4 hin ab.

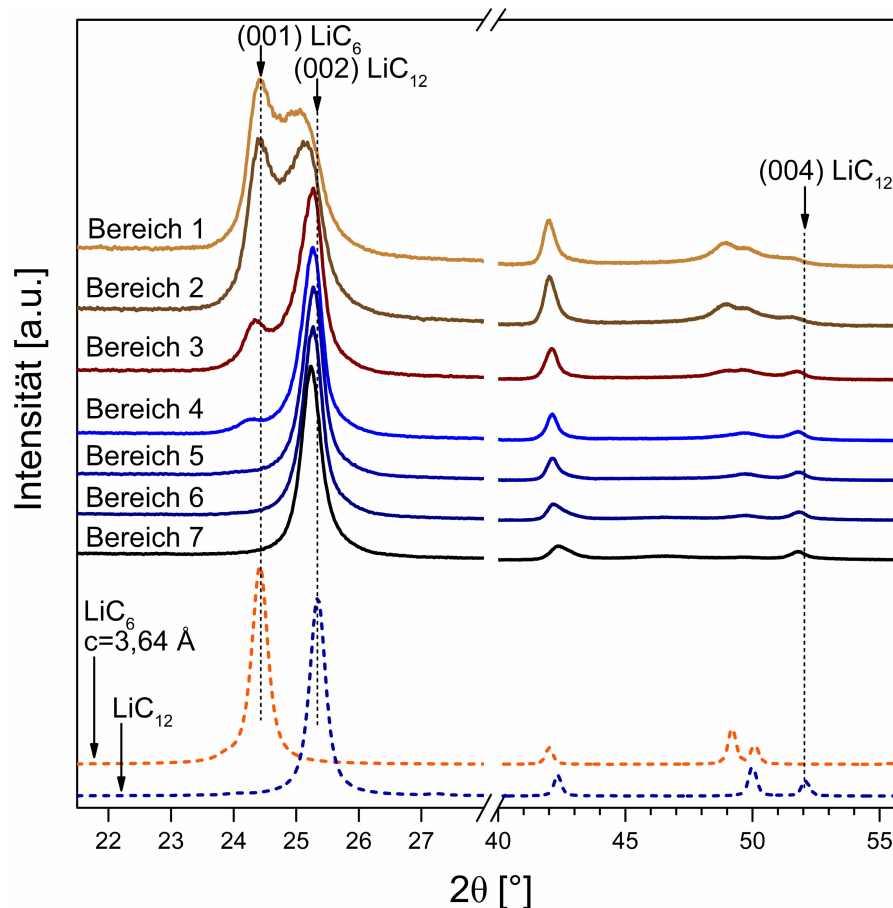


Abbildung 22: Röntgendiffraktogramme der Li-C-Probe mit Li-Gradient, angeordnet nach abnehmendem Li-Gehalt von oben nach unten; gestrichelte Kurven sind aus Strukturdaten berechnet [33]; der Wert des Gitterparameters c von LiC_6 wurde auf $3,64 \text{ \AA}$ korrigiert.

Die in diesen Bereichen beobachteten Gefüge (Abbildung 23) ähneln sehr stark denen der wärmebehandelten LiC_6 -Proben in Abbildung 21. In Bereich 1 (Abbildung 23a) sind hellgelbe Partikel von 10-20 μm Größe sichtbar, die der LiC_6 -Phase zugeordnet werden können und von einer orangeroten Phase umgeben sind. Die hellgelben Partikel treten auch in Bereich 2 auf (Abbildung 23b), ihr Anteil ist jedoch im Vergleich zur umgebenden Phase geringer. Die umgebende Phase hat eine rotviolette Farbe angenommen. In Bereich 3 ist bis auf einige wenige Partikel der o.g. Phase nur noch die rotviolette Phase sichtbar (Abbildung 23c). Das Gefügebild von Bereich 4 zeigt dunkelrote und blaue Bereiche mit einigen roten punktförmigen Bestandteilen (Abbildung 23d). In den Diffraktogrammen der Bereiche 5 bis 7 sind nur noch die Reflexe der LiC_{12} -Phase sichtbar. Die Gefügebilder dieser Bereiche zeigen eine dunkelblaue Phase mit nur noch wenigen vereinzelten roten Punkten (Bereich 5, Abbildung 23e) bzw. für sehr niedrige Li-Gehalte eine dunkelblau bis graue Phase (Bereich 6, Abbildung 23f und Bereich 7, nicht abgebildet). In den Bereichen 6 und 7 liegt somit nur noch stage 2 vor.

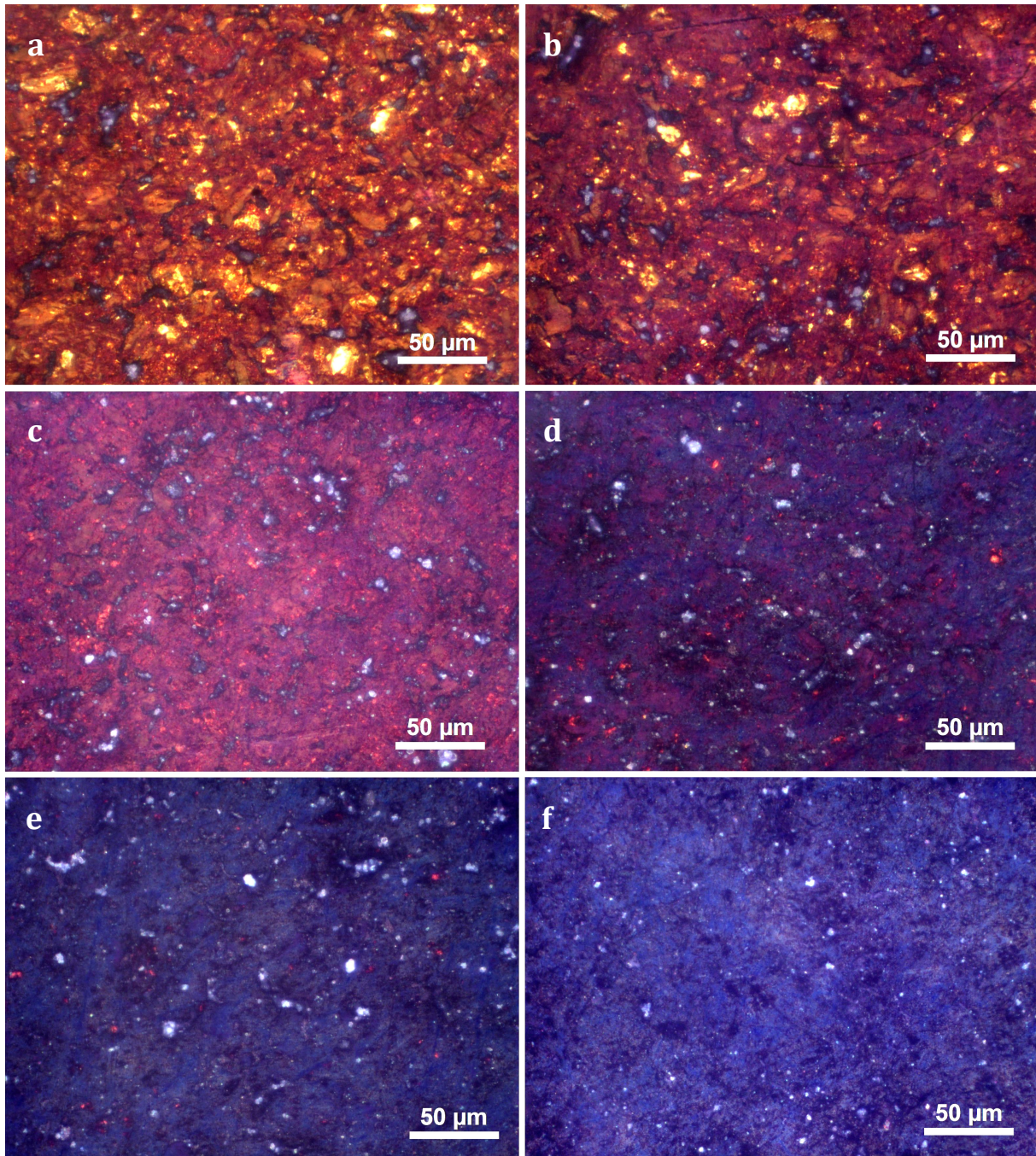


Abbildung 23: Gefügebilder unterschiedlicher Bereiche der Li-C-Probe mit Li-Gradient; abnehmender Li-Gehalt von a) (Bereich 1) nach f) (Bereich 6).

Die Positionen der (001)-Reflexe von LiC_6 sind für die Bereiche 1 und 2 gleich, bei etwas höheren Werten als in der Literatur dokumentiert. Der Gitterparameter c dieser Phase liegt bei ca. $3,64 \text{ \AA}$ und damit etwas niedriger als der Literaturwert (Abbildung 24b). In den Li-ärmeren Bereichen 3 und 4 hat sich die Position des (001) Reflexes von LiC_6 jedoch zu niedrigeren Beugungswinkeln und damit höheren Gitterparametern verschoben. Ab Bereich 5 ist nur noch die LiC_{12} -Phase bzw. stage 2 in den Diffraktogrammen identifizierbar. Der (002)-Reflex dieser Phase verschiebt sich bis Bereich 5 kontinuierlich hin zu größeren

Beugungswinkeln und damit zu kleineren Werten des Gitterparameters c . Mit weiter abnehmendem Li-Gehalt (Bereiche 6 und 7) wird dieser Trend umgekehrt, die Winkelposition des (002)-Reflexes verschiebt sich zu niedrigeren Werten und der Gitterparameter c nimmt wieder leicht zu.

Vergleich zwischen Li-Interkalation und -Deinterkalation

Die für verschiedene Zeiten wärmebehandelten LiC_6 -Proben und die unterschiedlichen Bereiche der Probe mit Li-Gradient zeigen große Ähnlichkeiten in Bezug auf die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit des Li-Gehaltes. Die Gefüge enthalten in beiden Fällen bei hohen Li-Gehalten die Phasen LiC_6 und stage 2. Der Anteil der LiC_6 -Phase verringert sich mit sinkendem Li-Gehalt, bis bei niedrigen Li-Gehalten nur noch eine Phase vorliegt. Die Entwicklung der Gitterparameter der beiden enthaltenen Phasen während des Ein- und Ausbaus von Li ist in Abbildung 24 dokumentiert.

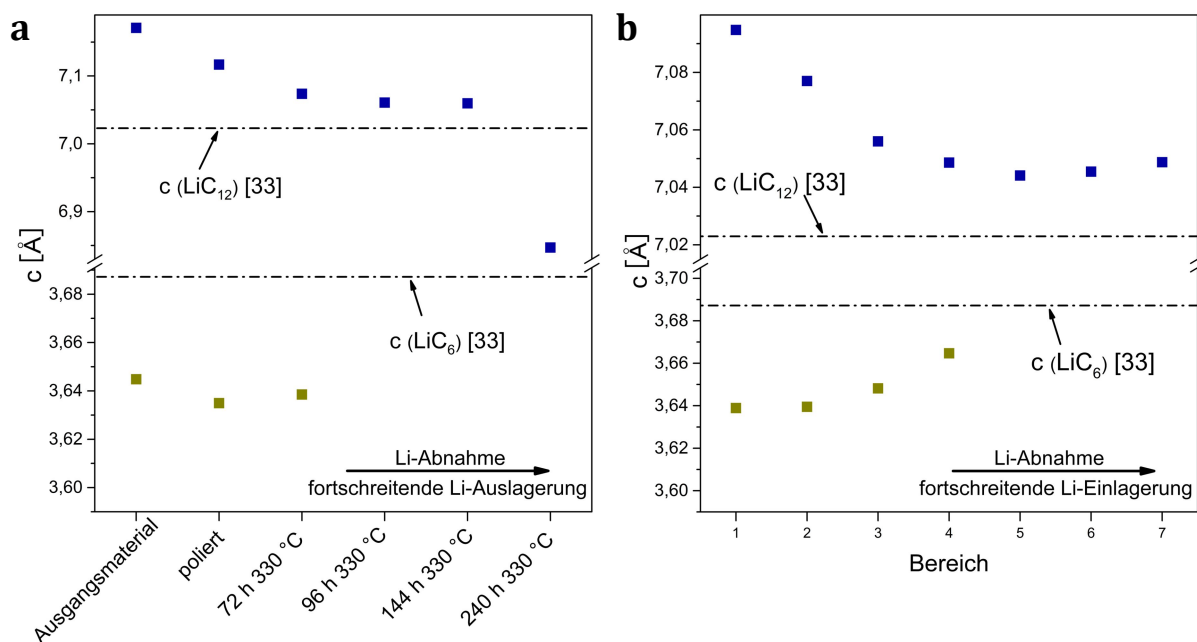


Abbildung 24: Gitterkonstanten von LiC_6 und LiC_{12} in Abhängigkeit des Li-gehaltes: a) wärmebehandelte LiC_6 -Proben mit verschiedenen Wärmebehandlungszeiten bei 330 °C; b) Probe mit Li-Gradient, geordnet von hohem Li-Gehalt (Bereich 1) hin zu niedrigem Li-Gehalt (Bereich 7).

In dieser Abbildung sind keine Fehlerbalken aufgetragen, da der vom Programm MAUD berechnete Fehlerwert bei der Bestimmung von c sehr klein im Vergleich zum absoluten Wert von c war und somit bei der gewählten Skalierung in Abbildung 24 nicht dargestellt werden kann. Die Werte für den Gitterparameter c weichen für die enthaltenen Phasen von den Literaturwerten von LiC_6 und LiC_{12} (im Falle von stage 2) [33] ab: $c(\text{LiC}_6)$ ist stets niedriger, $c(\text{stage 2})$ ist stets höher als der in der Literatur dokumentierte Wert. In den

wärmebehandelten Proben sowie den Bereichen mit hohem Li-Gehalt in der Probe mit Li-Gradient (Bereiche 1 und 2) entspricht c (LiC_6) in etwa dem gemessenen Wert der LiC_6 -Probe in Abschnitt 4.1.1. Die Entwicklung des Gitterparameters c in Abhängigkeit des Li-Gehaltes zeigt jedoch einige leichte, aber dennoch auffällige Unterschiede zwischen den wärmebehandelten Proben und der Probe mit Li-Gradient.

Für niedrige Li-Gehalte werden unterschiedliche Phasen bei der Interkalation bzw. Deinterkalation beobachtet. Die leichte Zunahme von c (stage 2) in den Li-armen Bereichen 6 und 7 im Vergleich zu den vorangegangenen Li-reicheren wurde in ähnlicher Form bei den wärmebehandelten Proben nicht beobachtet. Dies zeigt sich bei der für 240 h wärmebehandelten Probe, für die ein c -Wert festgestellt wurde, der im Vergleich zur vorangegangenen Probe (144 h) deutlich niedriger ist (blaue Punkte in Abbildung 24). Auch bei hohen Li-Gehalten (zwischen denen von LiC_6 und LiC_{12}) sind deutliche Unterschiede erkennbar. In den wärmebehandelten Proben bleibt c (LiC_6) unabhängig vom Li-Gehalt im Wesentlichen konstant. In der Probe mit Li-Gradient hingegen wird ein leicht abweichendes Verhalten des Gitterparameters beobachtet. In den Probenbereichen mit vergleichsweise niedrigem Li-Gehalt (Bereiche 3 und 4) nimmt c (LiC_6) im Vergleich zu den Bereichen 1 und 2 leicht zu (Abbildung 24b). Zudem sind Unterschiede hinsichtlich der sichtbaren Phasen in den Gefügebildern der für 72 h wärmebehandelten LiC_6 -Probe sowie von Bereich 3 in der Probe mit Li-Gradient sichtbar, welche den Diffraktogrammen zufolge eine ähnliche Phasenzusammensetzung aufweisen (Abbildung 20 und Abbildung 22, rote Kurven). Die vorherrschende umgebende rote Phase ist in beiden Proben sichtbar. In der wärmebehandelten Probe ist zudem ein erheblicher Anteil an LiC_6 -Phase (Partikel von 10-20 μm Größe) sichtbar (Abbildung 21c), welche etwas dunkler als in der nicht wärmebehandelten LiC_6 -Probe (Abbildung 21a) erscheint. Dagegen ist in Bereich 3 nur ein kleiner Anteil Zweitphase in Form von roten Punkten sichtbar, welche zudem eine sehr geringe Größe aufweisen (Abbildung 23c).

4.2 Untersuchung von Phasengleichgewichten in den ternären Systemen

4.2.1 Charakterisierung der binären Ausgangsmaterialien

Für die Einstellung der ternären Probenzusammensetzungen wurden als Ausgangsmaterialien binäre Li-C-, Li-Si- und Li-Sn-Phasen hergestellt. XRD-Messungen der verwendeten Phasen Li_2C_2 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ und Li_7Sn_2 sind nachfolgend in

Abbildung 25 dargestellt. Das für diese Versuche verwendete Li_2C_2 wurde mit denselben Parametern hergestellt wie das in Abschnitt 4.1.1.

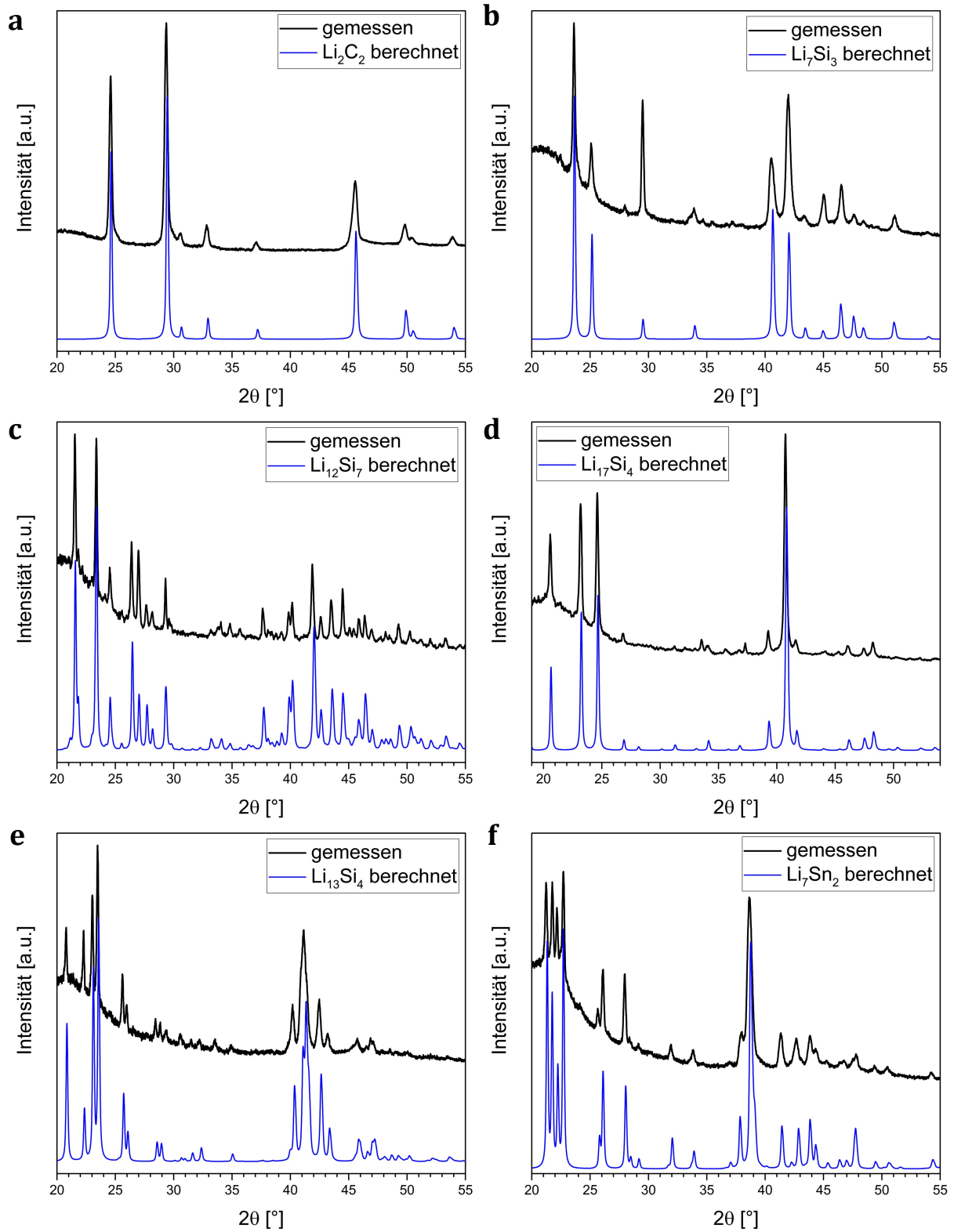


Abbildung 25: Röntgendiffraktogramme der für die Einstellung ternärer Zusammensetzungen verwendeten binären Li-Legierungen. Gemessene Kurven sind schwarz dargestellt, aus Kristallstrukturdaten berechnete Diffraktogramme blau. a) Li_2C_2 , Strukturdaten aus [187]; b) Li_7Si_3 [109]; c) $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [110]; d) $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ [80]; e) $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [108]; f) Li_7Sn_2 [112].

Die Diffraktogramme der hergestellten binären Verbindungen sind in Abbildung 25 schwarz dargestellt. Zusätzlich sind aus den Kristallstrukturdaten berechnete XRD-Kurven in blauer Farbe abgebildet. Durch den Vergleich von gemessenen und berechneten Diffraktogrammen wird deutlich, dass die hergestellten binären Li-Verbindungen in sehr guter Qualität vorlagen.

Zusätzlich kamen Graphitflocken (Alfa Aesar), Si Bruckstücke (GfE) und α -SiC-Pulver (Alfa Aesar) zum Einsatz. Das Diffraktogramm des verwendeten SiC-Pulvers ist in Abbildung 26 dargestellt.

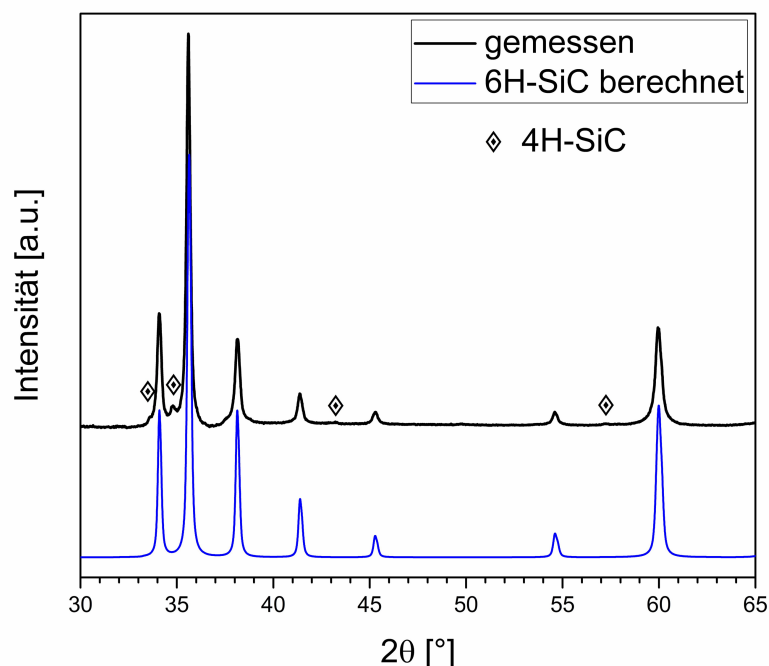


Abbildung 26: Röntgendiffraktogramm des verwendeten SiC, gemessene Kurve ist schwarz, aus Strukturdaten [201] berechnete Kurve blau dargestellt.

Das SiC-Pulver besteht aus 6H-SiC (d.h. hexagonalem SiC mit einer Identitätsperiode von 6), zusätzlich ist ein geringer Anteil 4H-SiC enthalten. Nachfolgend wird dieses Material zusammengefasst kurz als SiC bezeichnet.

4.2.2 Li-Si-C

Im ternären System Li-Si-C wurden drei verschiedene Zusammensetzungen untersucht (siehe Abschnitt 3.1.2). Zu diesem Zweck wurden Langzeitwärmebehandlungen der Proben durchgeführt. Die wärmebehandelten Proben sowie, in einigen Fällen, Gemische der Ausgangsmaterialien (ohne vorangegangene Wärmebehandlung) wurden mittels DSC untersucht (siehe Abschnitt 3.3.2).

Zusammensetzung 1: 33.4 at% Li; 33.3 at% Si; 33.3 at% C

Für die Herstellung der nachfolgend vorgestellten Proben wurde ein Gemisch aus $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, α -SiC und α - Li_2C_2 verwendet. Abbildung 27a zeigt den dritten Durchgang der DSC-Messung dieses Gemisches, welches ohne vorangegangene Wärmebehandlung ins DSC eingebracht wurde (Probe A).

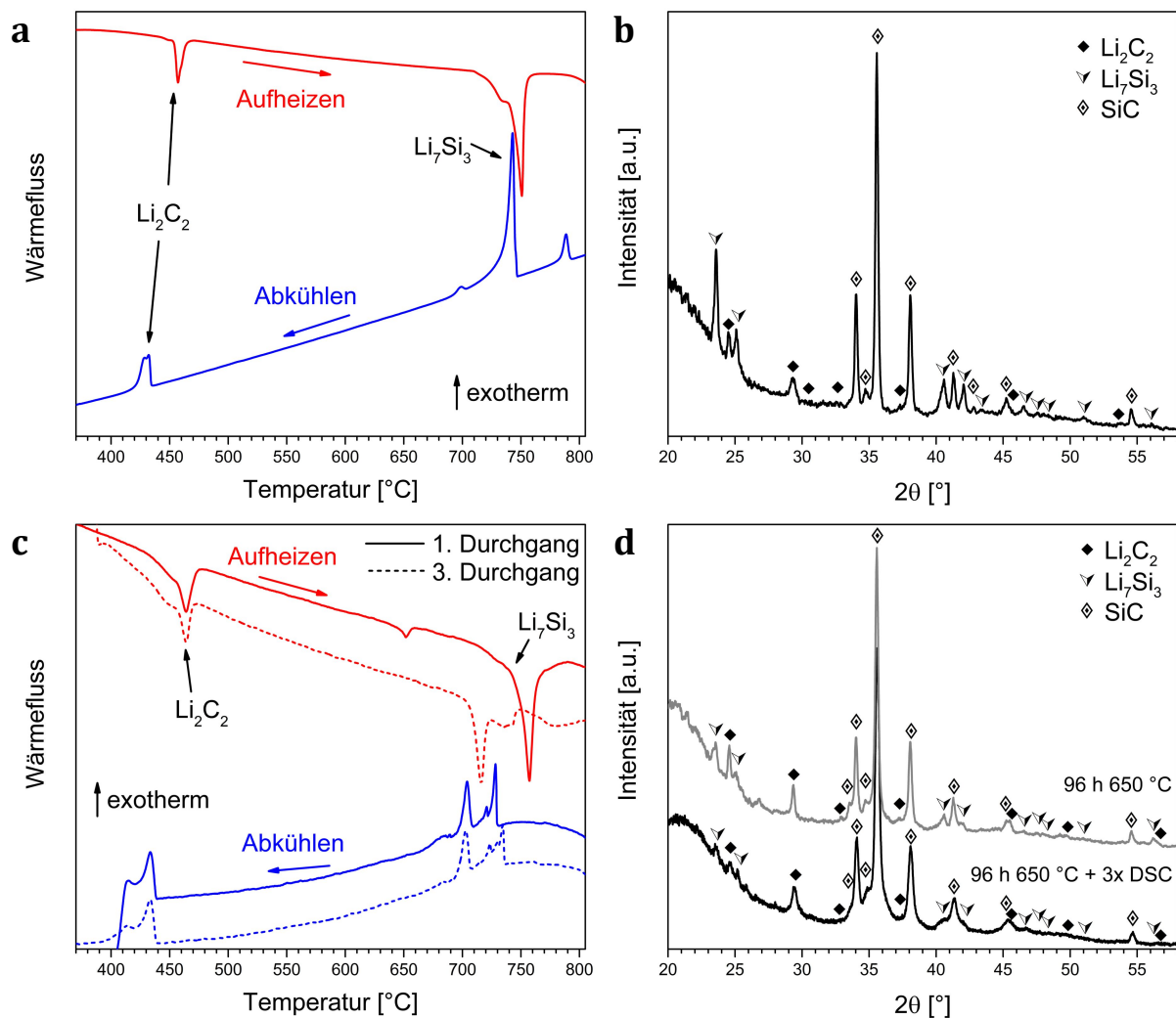


Abbildung 27: Messergebnisse zur Zusammensetzung 1, Ausgangsmaterialien $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_2C_2 , SiC; a) DSC-Kurven Probe A, dritter Durchgang; b) Diffraktogramm Probe A nach DSC; c) DSC-Kurve Probe B nach vorangegangener Wärmebehandlung bei 650 °C für 96 h, erster und dritter Durchgang; d) Diffraktogramme Probe B nach Wärmebehandlung (grau, B) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, B2).

Im betrachteten Temperaturbereich sind reversible endotherme Signale beginnend bei 454 °C und 741 °C erkennbar (Abbildung 27a, rote Kurven), welche einer Festphasenumwandlung in Li_2C_2 und dem Aufschmelzen von Li_7Si_3 zugeordnet werden können. Zusätzlich waren in der Kurve außerhalb des hier abgebildeten Bereiches zwei kleine Signale bei 796 °C und 915 °C zu sehen (siehe Tabelle 9). Das Diffraktogramm (Abbildung 27b) zeigt Reflexe der

Phasen Li_2C_2 , Li_7Si_3 und SiC . Die DSC-Kurve der für 96 h bei 650 °C wärmebehandelten Probe (Probe B) zeigt deutliche Unterschiede zwischen dem ersten und dem dritten Durchgang (Abbildung 27c). Beide Durchgänge zeigen reversible Signale bei 453 bzw. 456 °C (Li_2C_2), die von einem weiteren, geringer ausgeprägten Signal bei einer etwas niedrigeren Temperatur überlagert werden. Im ersten Durchgang ist beim Aufheizen ein sehr ausgeprägtes Signal bei 748 °C (Schmelzen von Li_7Si_3) zu sehen. Anstatt eines einzelnen Signals sind während des ersten Abkühlens drei verschiedene Signale beginnend bei 730 °C, 721 °C und 708 °C sichtbar (Abbildung 27c, blaue durchgezogene Linie). Während des dritten Durchlaufs zeigt die DSC-Kurve beim Aufheizen ebenfalls drei Signale: Ein sehr deutlich ausgeprägtes bei 709 °C sowie zwei weitere kleinere bei 729 °C und 739 °C (rote gestrichelte Linie). Beim abschließenden Abkühlen sind dieselben Signale wie während des Abkühlens im ersten Durchgang sichtbar (Abbildung 27c, blaue Kurven). In den Diffraktogrammen dieser Probe (Abbildung 27d) sind sowohl vor als auch nach dem DSC die Phasen Li_2C_2 und SiC klar identifizierbar. Vor der DSC-Messung kann zusätzlich Li_7Si_3 identifiziert werden, danach (Probe B2) sind die Beugungsmaxima dieser Phase nur noch sehr undeutlich ausgeprägt. Es ist daher nicht zweifelsfrei nachgewiesen, dass die Probe noch Li_7Si_3 enthält.

Dieselbe Zusammensetzung wurde mit Hilfe einer weiteren Probe (C) untersucht, bei der Anstelle von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ die Verbindung $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ gemeinsam mit $\alpha\text{-SiC}$ und $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ als Ausgangsmaterial verwendet wurde. DSC- und XRD-Messungen dieser Probe sind in Abbildung 28 dargestellt.

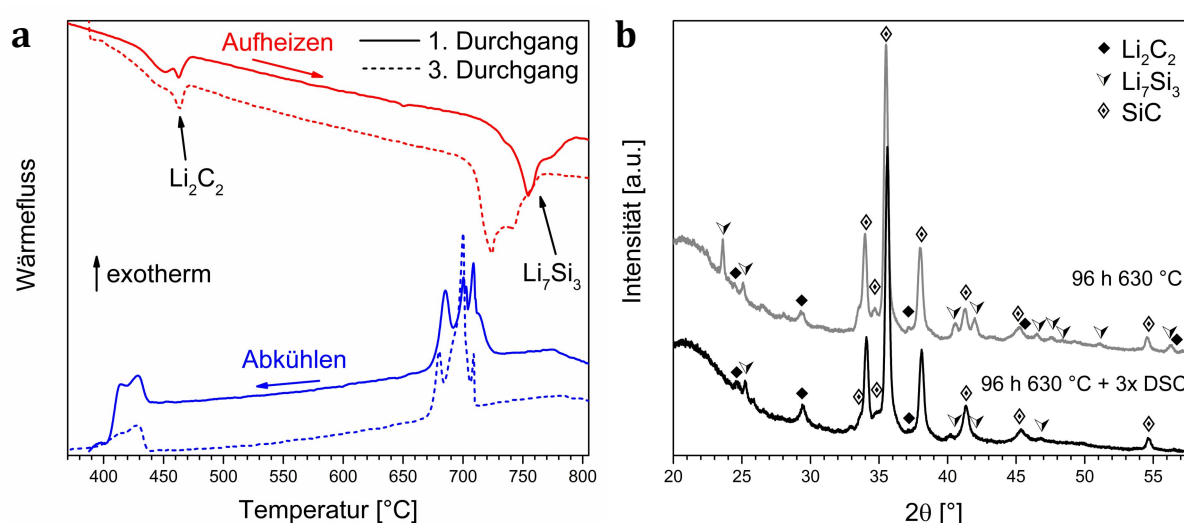


Abbildung 28: Messergebnisse zur Zusammensetzung 1, Ausgangsmaterialien $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, Li_2C_2 , SiC ; a) DSC-Kurve Probe C nach vorangegangener Wärmebehandlung 630 °C 96 h, erster und dritter Durchgang; b) Diffraktogramme Probe C nach Wärmebehandlung (grau) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz).

Nach 96 h Wärmebehandlung bei 630 °C wurden die Phasen SiC, Li_2C_2 und Li_7Si_3 mittels XRD in der Probe identifiziert (Abbildung 28b, graue Kurve). Die DSC-Kurven in Abbildung 28a zeigen sowohl im ersten als auch im dritten Durchgang ein reversibles Signal bei 452 °C bzw. 454 °C, welches der Li_2C_2 -Phase zugeordnet wird. Diesem Signal geht in beiden Kurven erneut ein gering ausgeprägtes Signal bei niedrigeren Temperaturen voraus. Im ersten DSC-Durchgang ist während des Aufheizens zudem ein Signal bei 740 °C erkennbar (rote durchgezogene Linie), welches sich über einen sehr weiten Temperaturbereich erstreckt. Beim Abkühlen sind, ähnlich wie in Probe B, wieder drei Signale anstelle eines einzelnen sichtbar, bei 711 °C, 704 °C und 690 °C (blaue Kurven). Während des Aufheizens im dritten Durchgang (rote gestrichelte Linie) ist wieder ein sehr breites Signal bei höheren Temperaturen sichtbar, das bei 709 °C beginnt und somit im Vergleich zum ersten Durchgang zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Zudem ist diesem Signal ein weiteres bei 743 °C überlagert. In der Abkühlkurve des dritten Durchlaufs sind anstelle eines breiten Signals wieder drei sehr scharf ausgeprägte Signale bei 710 °C, 703 °C und 683 °C sichtbar. Nach der DSC-Messung sind im Diffraktogramm Li_2C_2 und SiC identifizierbar. Li_7Si_3 kann dagegen nicht eindeutig identifiziert werden.

Tabelle 9: DSC-Signale im System Li-Si-C, Zusammensetzung 1.

Probe	Durchgang	T (onset) [°C]	zugeordnete Phasenumwandlung (T↑)
A	3	453,9	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		741,06	$\text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{L}$
		795,54	-
		915,24	-
B	1	452,5	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		645,7	-
		747,9	$\text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{L}$
	3	456,3	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		708,9	-
		729,4	-
		739	$\text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{L}$
C	1	451,8	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		739,5	$\text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{L}$
	3	454,1	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		709,7	-
		742,5	$\text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{L}$

Zusammensetzung 2: 68 at% Li; 25 at% Si; 7 at% C

Die Herstellung der Proben dieser Zusammensetzung erfolgte mit Hilfe der Verbindungen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Li_2C_2 .

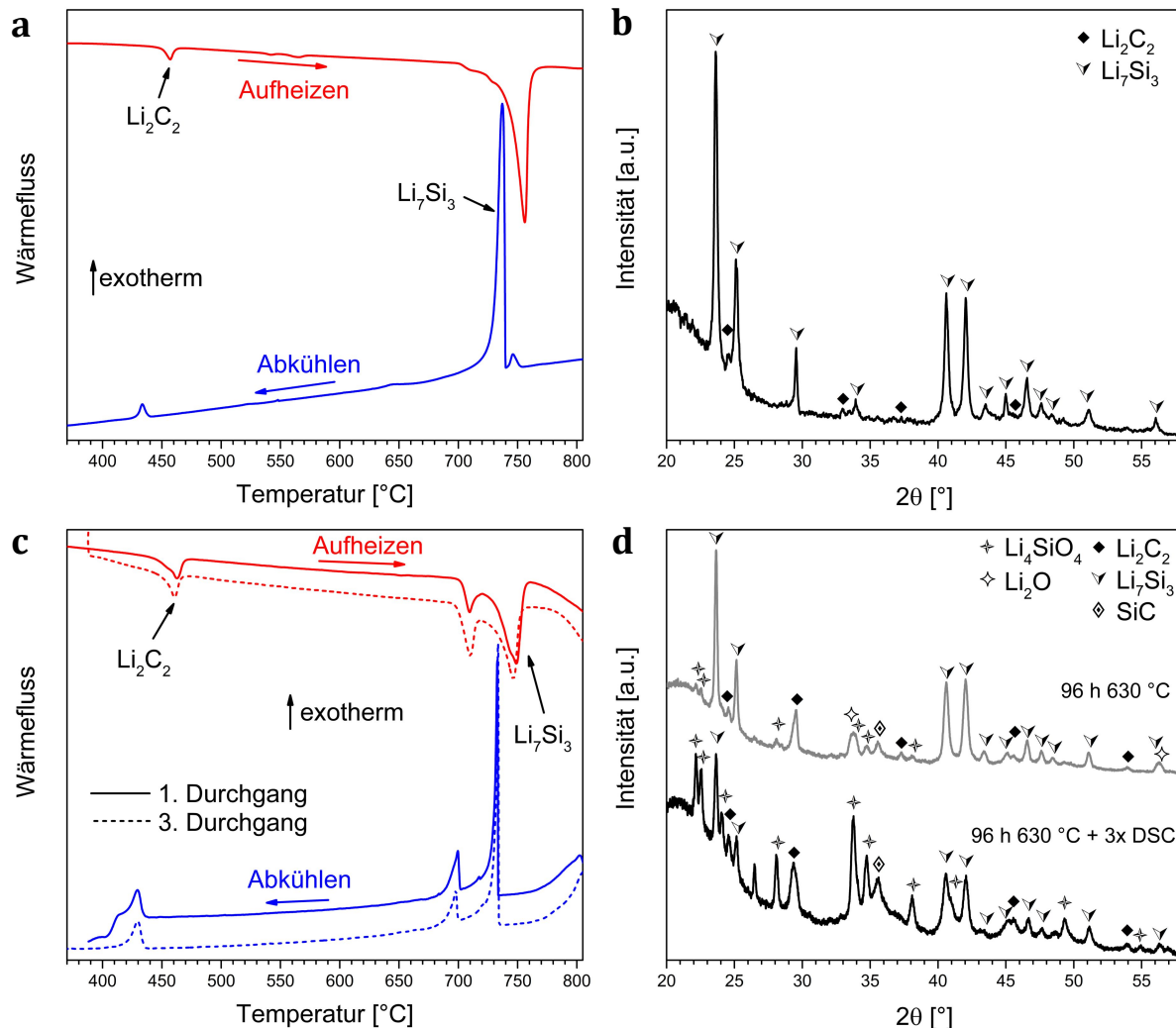


Abbildung 29: Messergebnisse zur Zusammensetzung 2, Ausgangsmaterialien $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, Li_2C_2 ; a) DSC-Kurven Probe D, dritter Durchgang; b) Diffraktogramm Probe D nach DSC; c) DSC-Kurven Probe E nach vorangegangener Wärmebehandlung 630 °C 96 h, erster und dritter Durchgang; d) Diffraktogramme Probe E nach Wärmebehandlung (grau, E) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, E2).

Abbildung 29a zeigt die DSC-Kurve (dritter Durchlauf) eines nicht wärmebehandelten Gemisches der Ausgangsstoffe (Probe D). Es sind reversible Signale bei 457 °C und 742 °C sichtbar, die Li_2C_2 und Li_7Si_3 zugeordnet werden können, sowie zusätzlich Signale bei 541, 783 und 830 °C (außerhalb des in Abbildung 29 gezeigten Temperaturbereiches, siehe Tabelle 10). Die XRD-Messung nach dem DSC (Abbildung 29b) zeigt eindeutig Reflexe von Li_2C_2 und Li_7Si_3 . Eine aus denselben Ausgangsmaterialien hergestellte Probe, die für 96 h wärmebehandelt wurde (Probe E), enthält laut XRD (Abbildung 29d, graue Kurve) neben

Li_2C_2 und Li_7Si_3 einen kleinen Anteil Li_2O . Zudem sind vergleichsweise schwach ausgebildete Reflexe sichtbar, die den Phasen SiC (Modifikation 6H) und Li_4SiO_4 zugeordnet werden können. Die DSC-Kurve der zuvor wärmebehandelten Probe (Abbildung 29c) zeigt in den beiden dargestellten Durchläufen reversible Signale bei 452 °C bzw 454 °C und 731 °C bzw. 733 °C, welche auf Li_2C_2 und Li_7Si_3 zurückzuführen sind. Zusätzlich gibt es ein reversibles Signal bei 704 °C bzw. 701 °C, welches keiner der in Frage kommenden Phasen eindeutig zugeordnet werden kann. Im Diffraktogramm dieser Probe nach der DSC-Messung (Abbildung 29d, schwarze Kurve) sind erneut Li_7Si_3 und Li_2C_2 identifizierbar. Zudem sind sehr deutlich Reflexe der Li_4SiO_4 -Phase sichtbar, welche im Vergleich zu den anderen Phasen nun sehr viel deutlicher ausgeprägt sind als vor der DSC-Messung. Ein Reflex bei 35 ° kann der 6H-SiC Phase zugeordnet werden. Zudem gibt es einen Reflex bei 26 °, welcher keiner der bisher genannten Phasen zuzuordnen ist.

Tabelle 10: DSC-Signale im System Li-Si-C, Zusammensetzung 2.

Probe	Durchgang	T (onset) [°C]	zugeordnete Phasenumwandlung (T↑)
D	3	457,16	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		541,53	-
		742,35	$\text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{L}$
		783,25	-
		830,47	-
E	1	451,5	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		703,5	-
		730,6	$\text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{L}$
	3	452,5	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		700,5	-
		733,5	$\text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{L}$

Zusammensetzung 3: 55 at% Li; 20 at% Si; 25 at% C

Für die Untersuchung dieser Zusammensetzung wurden Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ und Graphitflocken als Ausgangsmaterialien verwendet. In diesen Experimenten sollte geklärt werden, welche der beiden eingewogenen Li-Si-Phasen nach den Wärmebehandlungen noch in der Probe vorliegt.

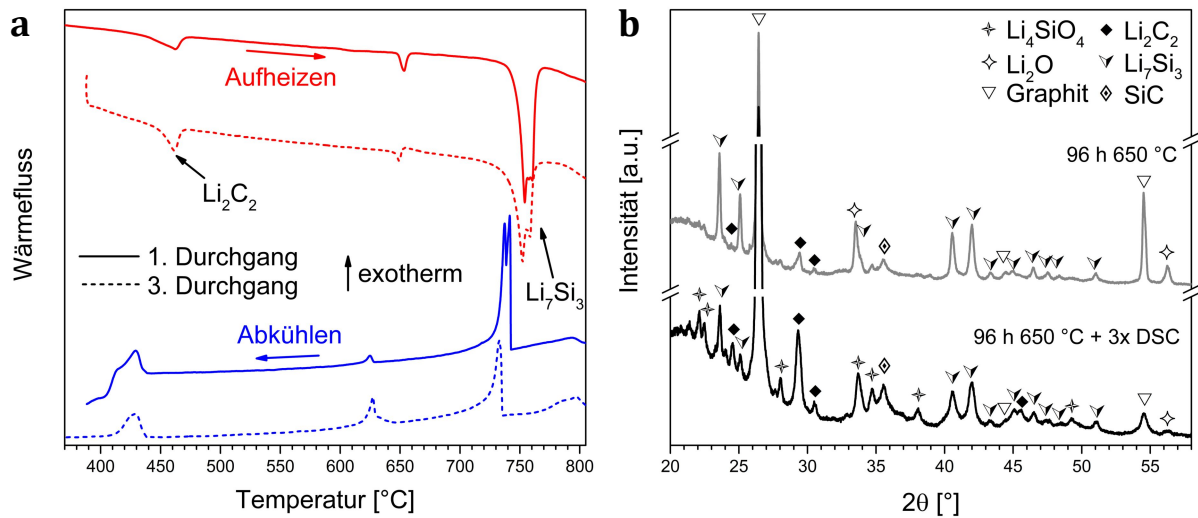


Abbildung 30: Messergebnisse zur Zusammensetzung 3, Ausgangsmaterialien $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 , Graphit; a) DSC-Kurven Probe F nach vorangegangener Wärmebehandlung 650 °C 96 h, erster und dritter Durchgang; b) Diffraktogramme Probe F nach Wärmebehandlung (grau, F) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, F2).

Nach 96 h Wärmebehandlung der verpressten Ausgangsmaterialien bei 650 °C (Probe F) sind im Diffraktogramm der Probe Graphit und Li_7Si_3 nachweisbar (Abbildung 30b, graue Kurve). Zusätzlich ist in der Probe ein geringer Anteil Li_2O enthalten. Zudem sind Reflexe sichtbar, die den Phasen SiC (bei 35°) und Li_2C_2 zugeordnet werden können. Die DSC-Kurve (Abbildung 30a) zeigt sowohl im ersten als auch im dritten Durchgang reversible Signale bei 450 °C (Li_2C_2), 744 °C (Li_7Si_3) und 756 °C . Zudem ist ein schwach ausgeprägtes reversibles Signal bei 644 °C zu sehen (Tabelle 11). Nach der DSC-Messung ist die Li_2O -Phase im Diffraktogramm nicht mehr eindeutig nachweisbar (Abbildung 30b, schwarze Kurve). Stattdessen ist nun Li_4SiO_4 sichtbar. SiC, Li_7Si_3 und Li_2C_2 sind nach wie vor nachweisbar. Die Intensität der Reflexe der Li_7Si_3 -Phase hat im Vergleich zum Zustand vor der DSC-Messung deutlich abgenommen, während die Reflexe der Li_2C_2 -Phase nun wesentlich deutlicher ausgeprägt sind.

Tabelle 11: DSC-Signale im System Li-Si-C, Zusammensetzung 3.

Probe	Durchgang	T (onset) [°C]	zugeordnete Phasenumwandlung (T↑)
F	1	438,8	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		648,1	-
		747,7	$\text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{L}$
	3	450	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		644,8	-
		744,1	-
		755,8	$\text{Li}_7\text{Si}_3 \rightarrow \text{L}$

Eine weitere Probe (G) dieser Zusammensetzung wurde nach einer Langzeitwärmehandlung bei 650 °C über 500 h untersucht, um die Bildung von SiC und Li_2C_2 sowie die Stabilität von Li_7Si_3 zweifelsfrei bestätigen zu können.

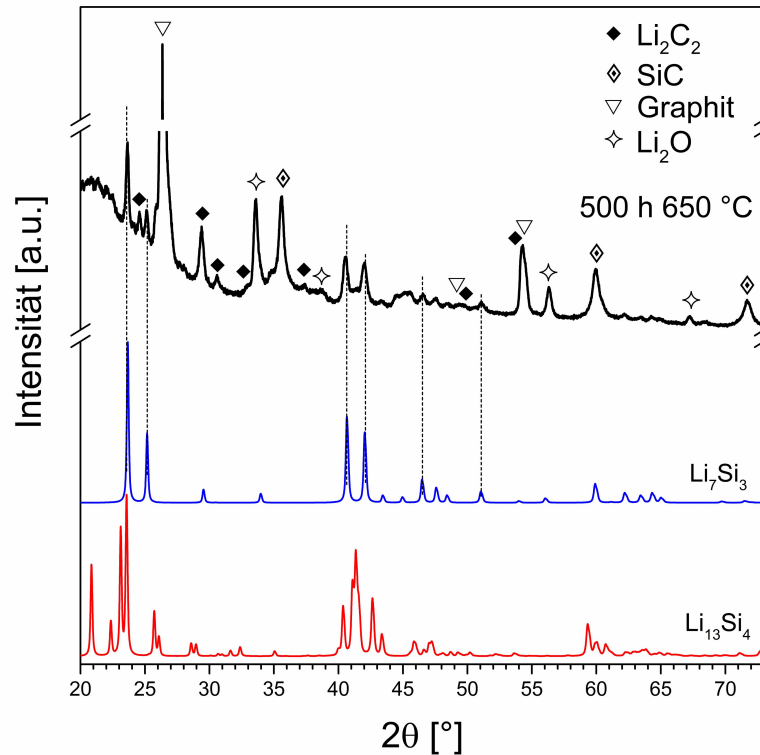


Abbildung 31: Diffraktogramm von Probe G: Li-Si-C, Zusammensetzung 3 (55 at% Li; 20 at% Si; 25 at% C), nach Wärmebehandlung bei 650 °C für 500h; zur eindeutigen Zuordnung sind berechnete Diffraktogramme von Li_7Si_3 (blau) [109] und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (rot) [108] mit dargestellt.

Nach der Wärmebehandlung bei 650 °h enthält die Probe laut Diffraktogramm (Abbildung 31) nach wie vor das Ausgangsmaterial Graphit, welches sich nicht vollständig umgesetzt hat. Zudem ist Li_2O in der Probe nachweisbar. Das Diffraktogramm zeigt zudem im Vergleich zu Probe F sehr deutliche Reflexe der 6H-SiC-Phase sowie von Li_2C_2 , welche sich während der Wärmebehandlung gebildet haben. Zudem können Beugungsmaxima der Li_7Si_3 -Phase zweifelsfrei identifiziert werden (Abbildung 31, blaue Kurve). Der Vergleich des Diffraktogrammes von Probe G mit dem aus Strukturdaten berechneten Diffraktogramm von $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [108] (Abbildung 31, rot) ergibt eindeutig, dass in der Probe kein $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ enthalten ist. Diese Probe wurde zusätzlich mittels Feinbereichsbeugung (SAED) im TEM untersucht. Dies ermöglicht eine lokale Identifizierung von Phasen, die im Röntgendiffraktogramm aufgrund von eventuell auftretenden Reflexüberlappungen oder eines zu geringen Volumenanteils nicht klar identifiziert werden können. Die folgenden Abbildungen zeigen Beugungsbilder der im TEM identifizierten Phasen.

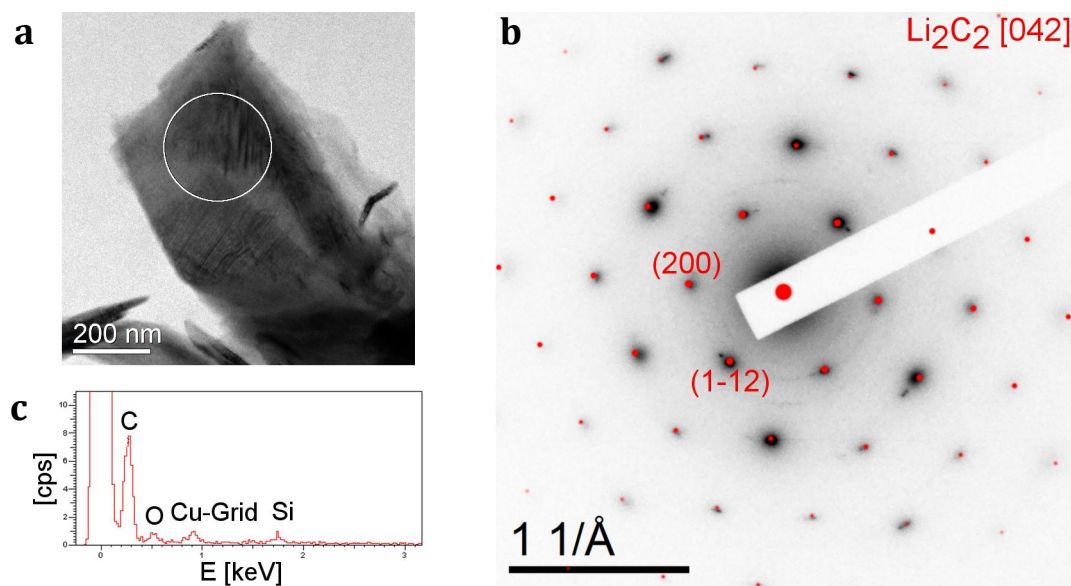


Abbildung 32: a) TEM-Hellfeldbild von Probe G; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [187] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_2C_2 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches.

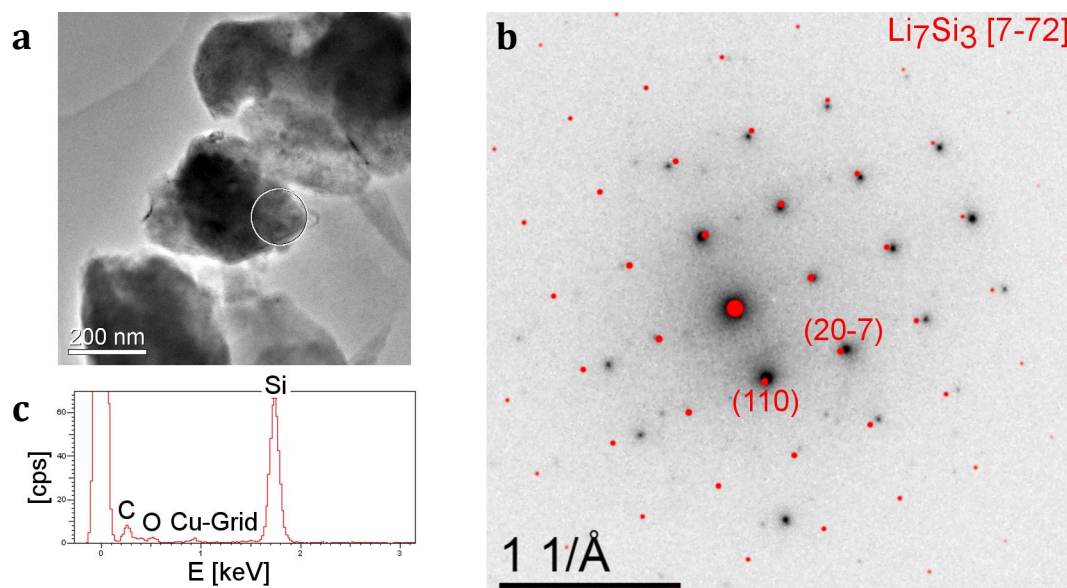


Abbildung 33: a) TEM-Hellfeldbild von Probe G; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [109] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_7Si_3 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches.

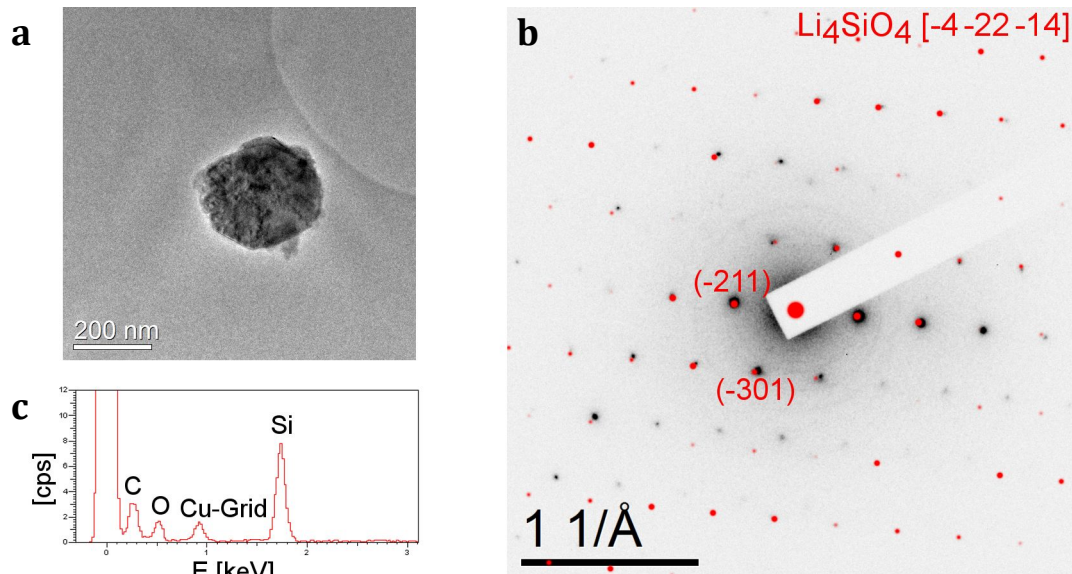


Abbildung 34: a) TEM-Hellfeldbild von Probe G; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [202] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_4SiO_4 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches.

In den oben gezeigten Abbildungen sind wie erwartet Punktbeugungsmuster sichtbar, die aus einphasigen einkristallinen Bereichen stammen. Die roten Punkte stellen aus Strukturdaten berechnete Beugungspunkte dar. In allen Beugungsbildern ist eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den aus Strukturdaten berechneten Beugungsbildern sichtbar. Mit Hilfe der Einkristallbeugung konnten in dieser Probe die Phasen Li_2C_2 (Abbildung 32b), Li_7Si_3 (Abbildung 33b) nachgewiesen werden. Die zugehörigen EDX-Spektren zeigen charakteristische Signale der Elemente C (Abbildung 32c) und Si (Abbildung 33). In beiden Fällen ist kein Hinweis auf eine Verunreinigung durch N sowie nur ein sehr schwach ausgeprägtes Signal für O sichtbar. Des Weiteren wurde die Phase Li_4SiO_4 identifiziert (Abbildung 34b). Das EDX-Spektrum in diesem Bereich zeigt deutlich Si sowie gering ausgeprägte Signale, die C und O zugeordnet werden können (Abbildung 34c).

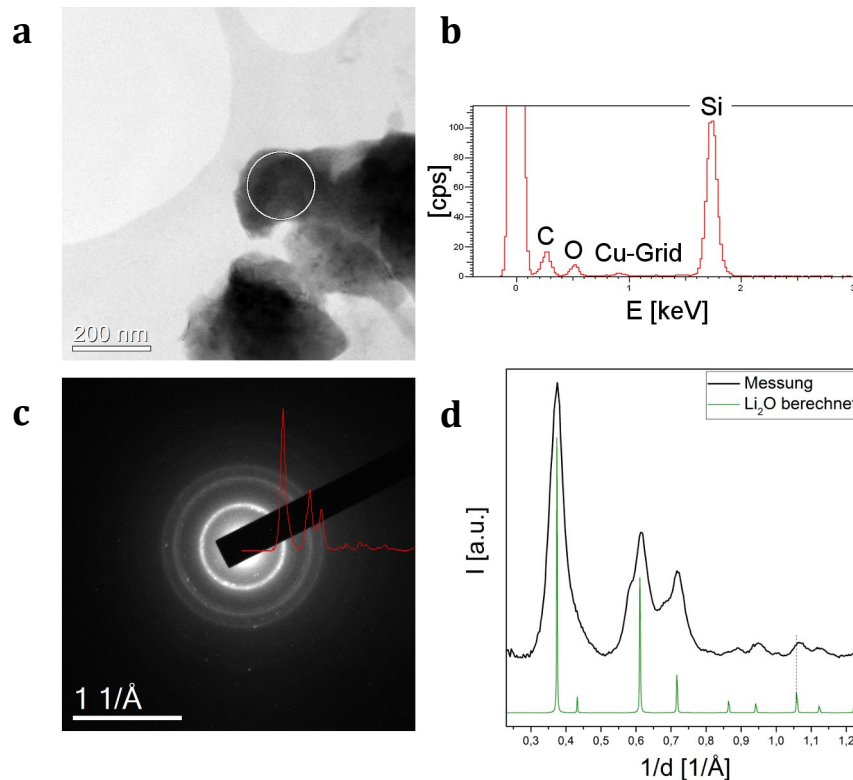


Abbildung 35: a) TEM-Hellfeldbild von Probe G; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimuthale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogramms mit aus Strukturdaten [203] der zugeordneten Phase Li₂O berechnetem Diffraktogramm (grün).

Abbildung 35c zeigt ein ringförmiges Beugungsmuster, d.h. der untersuchte Probenbereich ist polykristallin. Dem hier gezeigten Beugungsbild kann nach azimuthaler Integration durch Vergleich mit einem aus Strukturdaten berechneten Diffraktogramm [203] die Phase Li₂O zugeordnet werden (Abbildung 35d). Das EDX-Spektrum in diesem Probenbereich zeigt jedoch ein ausgeprägtes Si-Signal, sowie nur gering ausgeprägte Signale für O und C (Abbildung 35b).

Im hier betrachteten ternären System Li-Si-C wurden somit die Phasen Li₂C₂ und Li₇Si₃ mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenbeugung eindeutig identifiziert. Die Li₁₃Si₄-Phase konnte mit den hier aufgeführten Experimenten nicht nachgewiesen werden.

4.2.3 Li-Sn-C

Zusammensetzung 4: 65,7 at% Li; 12,5 at% Sn; 21,8 at% C

Die Ausgangsmaterialien bei der Herstellung dieser Probe (Probe H) waren Li_2C_2 und Li_7Sn_3 .

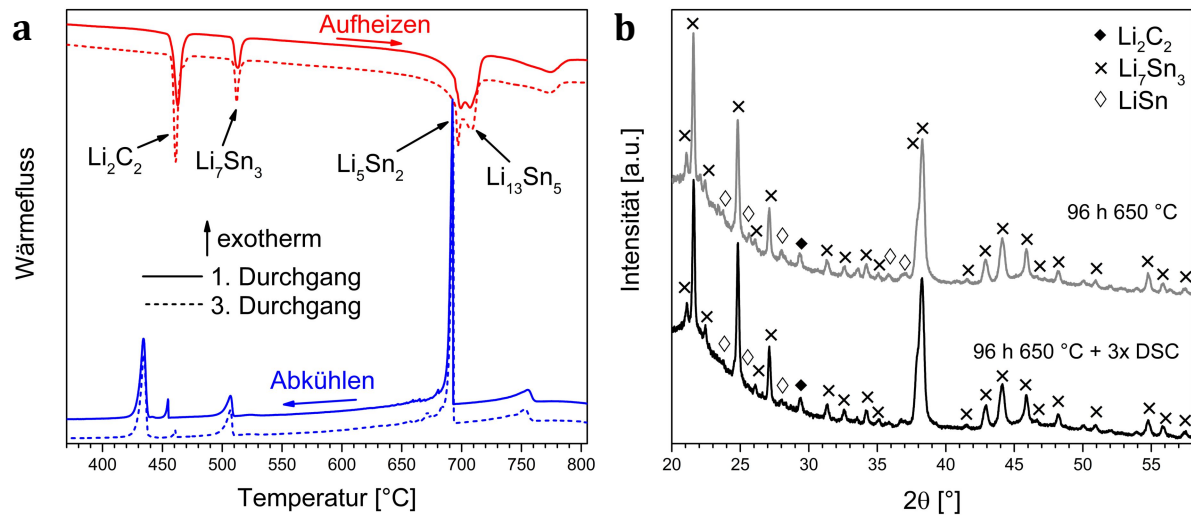


Abbildung 36: Messergebnisse zur Zusammensetzung 4, Ausgangsmaterialien Li_7Sn_3 , Li_2C_2 ; a) DSC-Kurven Probe H nach Wärmebehandlung bei 650 °C für 96 h, erster und dritter Durchgang; b) Diffraktogramme Probe H nach Wärmebehandlung (grau, H) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, H2).

Die Aufheizkurven des ersten und dritten Durchganges der DSC-Messung (Abbildung 36a) zeigen Signale bei denselben Temperaturen. Diese liegen bei 457 °C, 508 °C, 690 °C, 703 °C und 742 °C (siehe Tabelle 12) und können der Festphasenumwandlung in Li_2C_2 sowie den peritektischen Umwandlungen von Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 und $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ zugeordnet werden. In der Abkühlkurve sind zu den Signalen aus der Aufheizkurve korrespondierende Signale sichtbar. Anstelle der beiden Effekte bei 690 °C und 703 °C ist nur ein einziger Effekt sichtbar, der sehr deutlich ausgeprägt ist. Zudem ist ein kleiner Effekt bei 460 °C zu sehen, der kein korrespondierendes Signal in der Aufheizkurve aufweist. In den XRD-Messungen (Abbildung 36b) können sowohl nach der 96 h Wärmebehandlung als auch nach zusätzlichem DSC dieselben Phasen identifiziert werden. Dabei handelt es sich um Li_7Sn_3 , LiSn und Li_2C_2 . Am deutlichsten sichtbar sind die Reflexe der Li_7Sn_3 Phase. Die Intensitäten der Reflexe von LiSn und Li_2C_2 sind dagegen vergleichsweise niedrig.

Tabelle 12: beobachtete DSC-Signale im System Li-Sn-C, Zusammensetzung 4.

Probe	Durchgang	T (onset) [°C]	zugeordnete Phasenumwandlung (T↑)
H	1	457,4	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		508,3	$\text{Li}_7\text{Sn}_3 \rightarrow \text{L} + \text{Li}_5\text{Sn}_2$
		689,6	$\text{Li}_5\text{Sn}_2 \rightarrow \text{L} + \text{Li}_{13}\text{Sn}_5$
		702,9	-
		742	$\text{Li}_7\text{Sn}_2 \rightarrow \text{L}$
	3	458	$\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2 \rightarrow \beta\text{-Li}_2\text{C}_2$
		466,9	$\text{Li}_5\text{Sn}_2 + \text{LiSn} \rightarrow \text{L}$
		509,6	$\text{Li}_7\text{Sn}_3 \rightarrow \text{L} + \text{Li}_5\text{Sn}_2$
		693,8	$\text{Li}_5\text{Sn}_2 \rightarrow \text{L} + \text{Li}_{13}\text{Sn}_5$
		701,6	-
		746,5	$\text{Li}_7\text{Sn}_2 \rightarrow \text{L}$

Zur zweifelsfreien Aufklärung der Phasenzusammensetzung wurde diese Zusammensetzung mittels Feinbereichsbeugung im TEM untersucht. Die hier analysierte TEM-Probe wurde vor den Beugungsexperimenten nicht mittels DSC untersucht (Probe H). Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen.

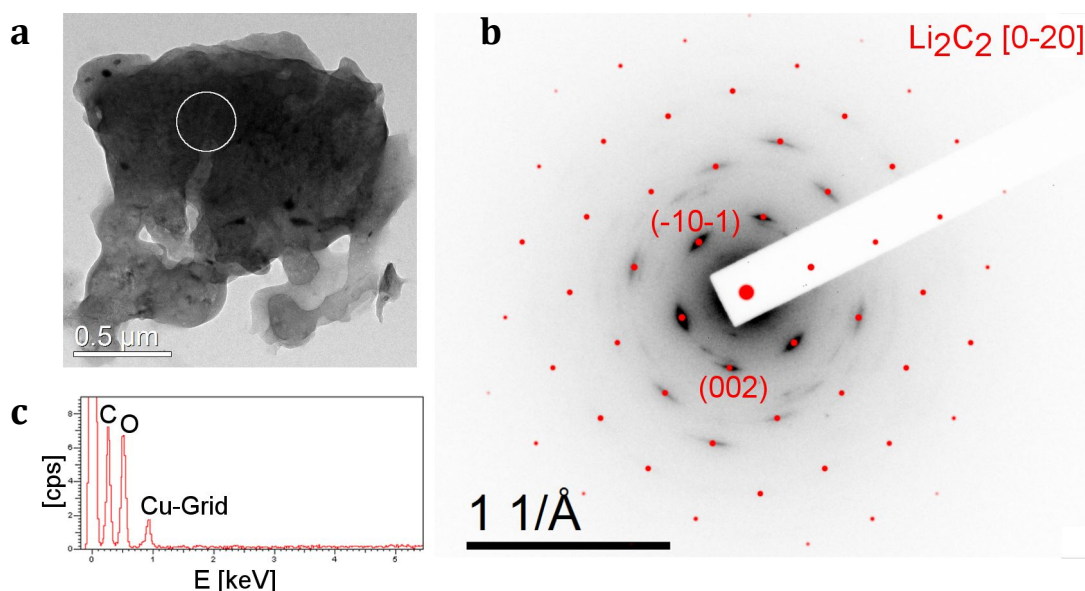


Abbildung 37: a) TEM-Hellfeldbild von Probe H; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [187] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_2C_2 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches.

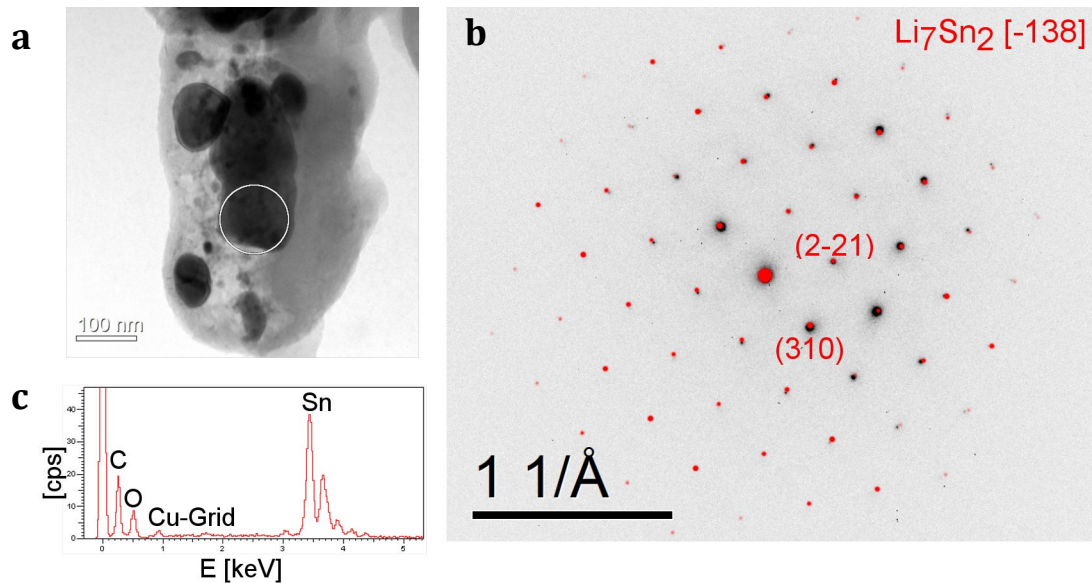


Abbildung 38: a) TEM-Hellfeldbild von Probe H; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [112] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_7Sn_2 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches.

Die durch Einkristallbeugung erhaltenen Punktbeugungsmuster zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus Strukturdaten berechneten Punktbeugungsmustern (rote Punkte) von Li_2C_2 (Abbildung 37b) [187] und Li_7Sn_2 (Abbildung 38b) [112]. Dies wird durch die EDX-Messungen der zugehörigen Probenbereiche untermauert, welche sehr ausgeprägte Signale für die Elemente C (Abbildung 37c) und Sn (Abbildung 38c) aufweisen.

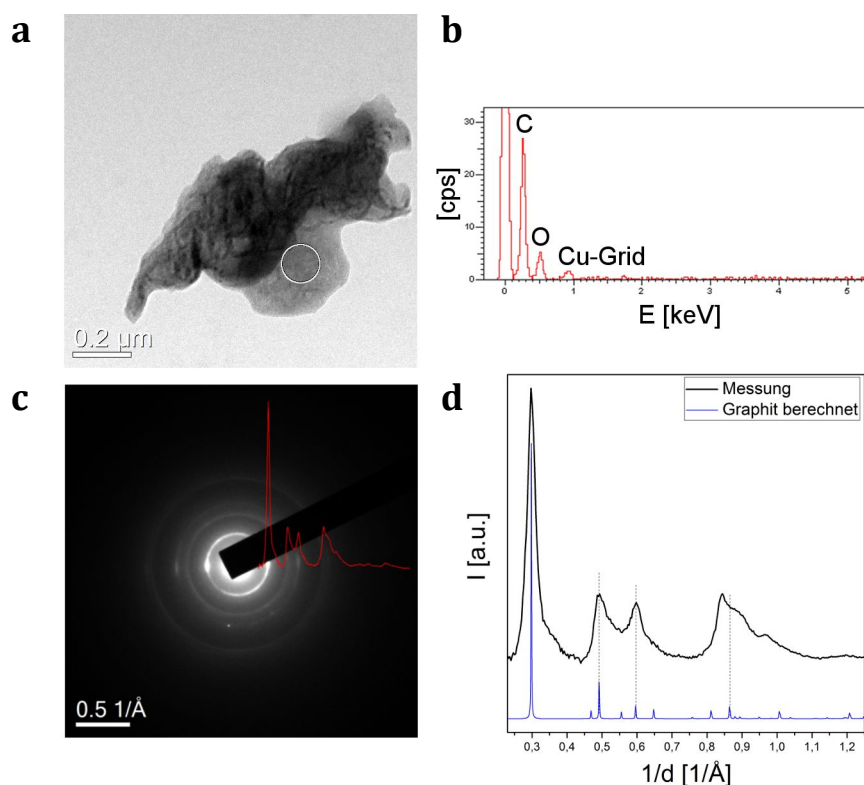


Abbildung 39: a) TEM-Hellfeldbild von Probe H; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimuthale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogrammes mit aus Strukturdaten [197] der zugeordneten Phase Graphit berechnetem Diffraktogramm (blau).

Abbildung 39c zeigt ein Ringbeugungsmuster, das von einer polykristallinen Probe stammt. Das integrierte Diffraktogramm (Abbildung 39d) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten [197] berechneten Diffraktogramm von Graphit. Das EDX-Spektrum der Probe (Abbildung 39b) zeigt ein sehr ausgeprägtes C-Signal.

Die in Probe H mittels Elektronenbeugung im TEM identifizierten Phasen unterscheiden sich deutlich von den mittels Röntgenbeugung identifizierten. Die XRD-Messung (Abbildung 36b, graue Kurve) zeigt Reflexe von Li_7Sn_3 sowie von LiSn und Li_2C_2 , jedoch mit deutlich geringerer Intensität. Die Existenz von Li_2C_2 wurde mittels Beugung im TEM nachgewiesen. Zudem wurden die Phasen Li_7Sn_2 und Graphit mittels Elektronenbeugung identifiziert. Diese konnten mittels Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden.

Zusammensetzung 5: 47,5 at% Li; 5,0 at% Sn; 47,5 at% C

Für die Herstellung der beiden Proben dieser Zusammensetzung (Proben I und K) kamen metallisches Sn (Alfa Aesar, 99,85%) und Li_2C_2 zum Einsatz.

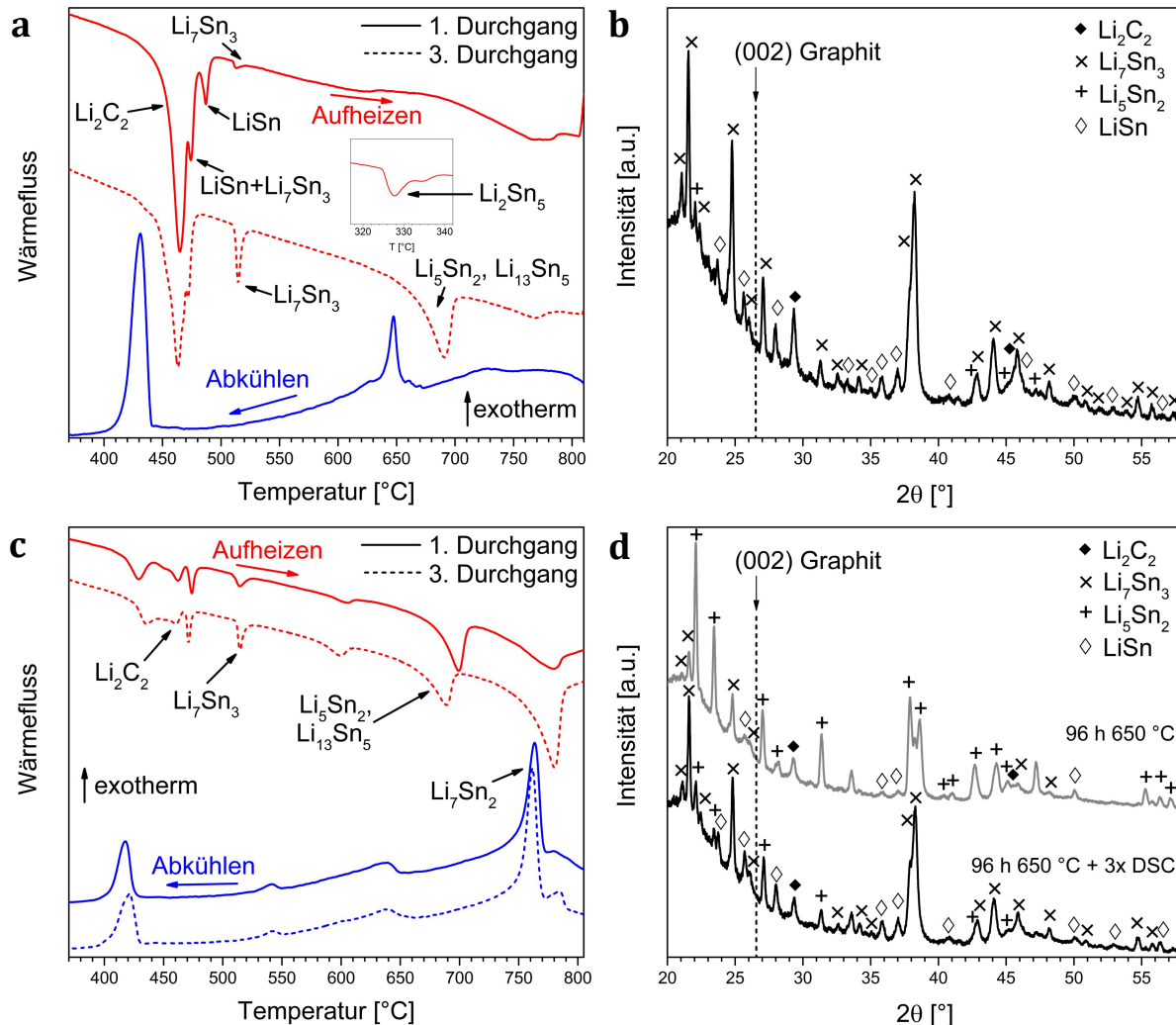


Abbildung 40: Messergebnisse zur Zusammensetzung 5, Ausgangsmaterialien Li_2C_2 , Sn; a) DSC-Kurven Probe I, erster Durchgang (nur Aufheizen) und dritter Durchgang; b) Diffraktogramm Probe I nach DSC; c) DSC-Kurven Probe K nach Wärmebehandlung bei 630 °C für 96 h, erster und dritter Durchgang; d) Diffraktogramme Probe K nach Wärmebehandlung (grau, K) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, K2).

Abbildung 40a zeigt die Aufheizkurve des ersten sowie den kompletten dritten Durchgang der DSC-Messung von Probe I, bei der ein Gemisch aus Li_2C_2 und Sn mit Zusammensetzung 5 ohne vorangegangene Wärmebehandlung untersucht wurde. Die Aufheizkurve des ersten Durchganges zeigt endotherme Signale bei 218 °C (nicht in Abbildung 40a gezeigt), 324 °C (siehe Einschub in Abbildung 40a), 453 °C, 471 °C, 683 °C und 510 °C. Diese Temperaturen sind dem Aufschmelzen von Sn sowie den Umwandlungen der verschiedenen Li-Sn-Phasen Li_2Sn_5 , LiSn und Li_7Sn_3 zuordenbar, das Signal bei 453 °C kann dagegen auf die Umwandlung

$\alpha/\beta\text{-Li}_2\text{C}_2$ zurückgeführt werden (Tabelle 13). Beim Aufheizen während des dritten Durchganges sind zwei sich überlagernde Signale bei 451 °C und 470 °C sichtbar, zudem ein Signal bei 512 °C und ein sehr breites Signal beginnend bei 668 °C. Die Temperaturen, bei denen diese Signale auftreten, können Phasenumwandlungen von Li_2C_2 , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 und $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ zugeordnet werden (Tabelle 13). Des Weiteren ist ein sehr kleines Signal beginnend bei 739 °C sichtbar. Der Effekt bei 512 °C zeigt kein korrespondierendes Signal in der Abkühlkurve und die beiden Signale bei 451 °C und 470 °C zeigen während des Abkühlens einen gemeinsamen korrespondierenden Effekt von deutlicher Ausprägung. Die XRD-Messung der Probe nach dem DSC (Abbildung 40) zeigt sehr deutlich Reflexe der Li_7Sn_3 -Phase. Zudem sind Li_2C_2 und LiSn identifizierbar und ein paar einzelne Reflexe, die der Phase Li_5Sn_2 zugeordnet werden können.

Die DSC-Messkurve (erster und dritter Durchgang) von Probe K ist in Abbildung 40c dargestellt. Diese wurde aus denselben Ausgangsmaterialien wie Probe I hergestellt, aber im Vorfeld verpresst und wärmebehandelt. Die Messung zeigt während des ersten Aufheizens (rote, durchgezogene Linie) Signale bei 453 °C, 470 °C, 509 °C, 681 °C und 743 °C (siehe Tabelle 13). Diese können Umwandlungsreaktionen von Li_2C_2 , Li_7Sn_3 , LiSn , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_7Sn_2 zugeordnet werden. Im dritten Durchgang ist der Beginn des vormals bei 681 °C liegenden Signals zu 668 °C verschoben. Der Beginn des zuvor bei 743 °C liegenden Signals ist im dritten Durchgang zu 756 °C verschoben (rote gestrichelte Linie). Dieses Signal ist im dritten Durchgang wesentlich deutlicher ausgeprägt als im ersten Durchgang (Abbildung 40c, rote Kurven). Zudem sind in beiden Durchgängen Signale bei 417 °C und 586 °C sichtbar. Im Diffraktogramm der bei 650 °C für 96 h wärmebehandelten Probe können die Phasen Li_2C_2 , LiSn , Li_7Sn_3 und Li_5Sn_2 identifiziert werden (Abbildung 40c, graue Kurve). Die Reflexe der Li_5Sn_2 -Phase sind hier besonders deutlich ausgeprägt. Nach der DSC-Messung sind dieselben Phasen wie vorher im Diffraktogramm nachweisbar. Allerdings sind nun die Reflexe der Li_7Sn_3 -Phase dominant (Abbildung 40d, schwarze Kurve). Dies wird besonders bei Beugungswinkeln zwischen 37 und 40 ° deutlich.

Tabelle 13: beobachtete DSC-Signale im System Li-Sn-C, Zusammensetzung 5.

Probe	Durchgang	T (onset) [°C]	zugeordnete Phasenumwandlung (T↑)
I	1	218	Sn→L
		324,3	Li ₂ Sn ₅ →LiSn+L
		452,6	α-Li ₂ C ₂ →β-Li ₂ C ₂
		471,4	Li ₇ Sn ₃ +LiSn→L
		482,8	LiSn→L
		509,8	Li ₇ Sn ₃ →L+Li ₅ Sn ₂
	3	451,2	α-Li ₂ C ₂ →β-Li ₂ C ₂
		469,9	Li ₇ Sn ₃ +LiSn→L
		511,6	Li ₇ Sn ₃ →L+Li ₅ Sn ₂
		668,3	Li ₅ Sn ₂ →L+Li ₁₃ Sn ₅
		742,9	Li ₇ Sn ₂ →L
K	1	416,6	-
		453	α-Li ₂ C ₂ →β-Li ₂ C ₂
		470,1	Li ₇ Sn ₃ +LiSn→L
		508,7	Li ₇ Sn ₃ →L+Li ₅ Sn ₂
		586,4	-
		681,2	Li ₅ Sn ₂ →L+Li ₁₃ Sn ₅
		742,7	Li ₇ Sn ₂ →L
	3	427,6	-
		453,4	α-Li ₂ C ₂ →β-Li ₂ C ₂
		468,7	Li ₇ Sn ₃ +LiSn→L
		511,5	Li ₇ Sn ₃ →L+Li ₅ Sn ₂
		582,9	-
		668,2	Li ₅ Sn ₂ →L+Li ₁₃ Sn ₅
		755,6	Li ₇ Sn ₂ →L

Auf Grundlage vorangegangener Berechnungen (Abschnitt 3.1.2) wurde erwartet, dass beide Proben Graphit enthalten. Der Abgleich der Messungen mit der Position des (002)-Reflexes (Abbildung 40 b und d), welcher der Graphit-Reflex mit der höchsten Intensität [197] ist, verdeutlicht, dass diese Phase in der Probe nicht nachgewiesen werden kann. Daher wurde auch eine Probe dieser Zusammensetzung (Probe K) mittels Feinbereichsbeugung im TEM analysiert. Diese TEM-Probe war vor den Beugungsexperimenten nicht im DSC untersucht worden (analog Probe H, Zusammensetzung 4).

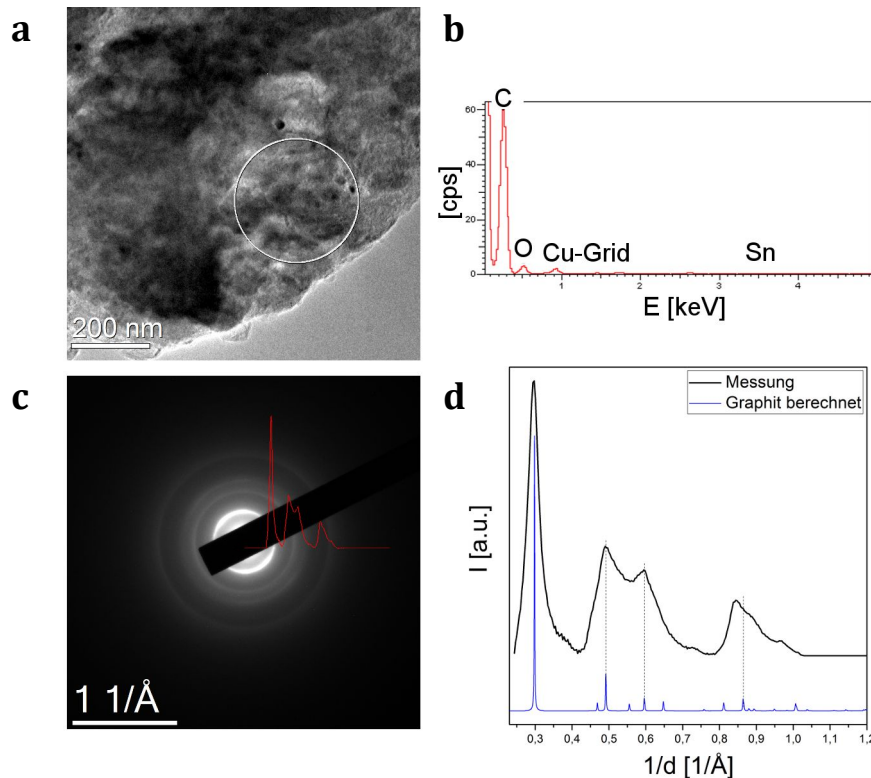


Abbildung 41: a) TEM-Hellfeldbild von Probe K; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimuthale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogramms mit aus Strukturdaten [197] der zugeordneten Phase Graphit berechnetem Diffraktogramm (blau).

Das integrierte Diffraktogramm in Abbildung 41d stimmt gut mit den Strukturdaten [197] von Graphit überein. Die EDX-Messung im zugehörigen Probenbereich zeigt ein sehr deutliches C-Signal (Abbildung 41b). Das Ringbeugungsmuster in Abbildung 41c zeigt im Vergleich eine deutlich größere Anzahl von Reflexen. Diese können den Phasen Li_2O und Graphit zugeordnet werden. Die zugehörige EDX-Messung zeigt ein sehr deutliches Signal für C und ein gering ausgeprägtes O-Signal.

Die mittels Elektronenbeugung identifizierten Phasen Li_2O und Graphit konnten mittels Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden. Die XRD-Messungen (Abbildung 40d, graue Kurve) zeigen Reflexe von Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 sowie von Li_2C_2 , welche wiederum im TEM nicht beobachtet wurden.

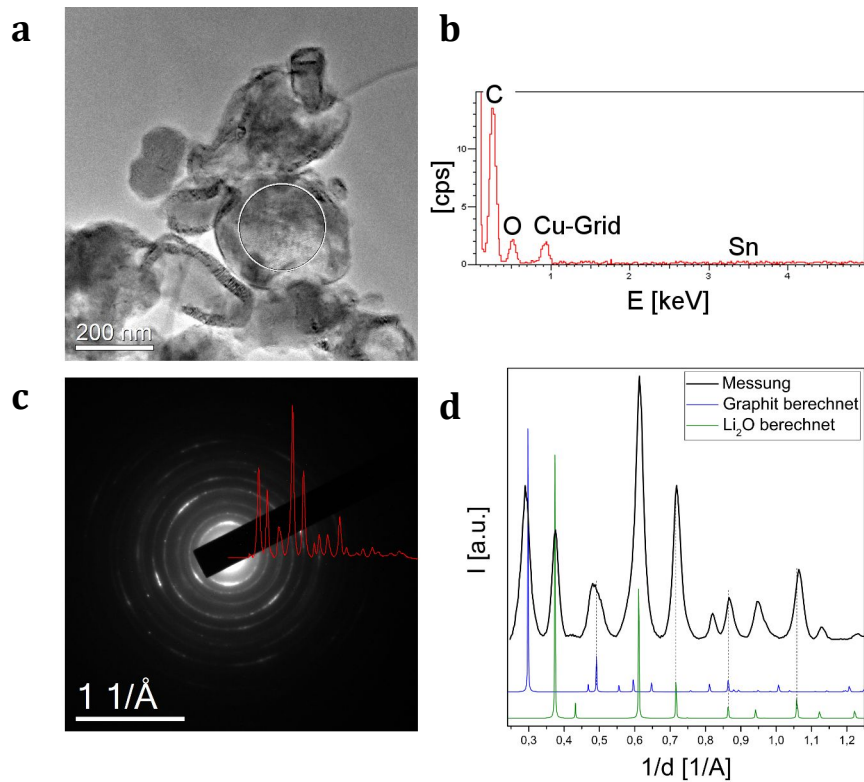


Abbildung 42: a) TEM-Hellfeldbild von Probe K; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimuthale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogrammes mit aus Strukturdaten der zugeordneten Phasen Li_2O (grün) [203] und Graphit (blau)[197] berechnetem Diffraktogramm.

4.2.4 Li-Sn-Si

Zusammensetzung 6: 71,3 at% Li; 8,3 at% Si; 20,4 at% Sn

Die Herstellung dieser Probe (L) erfolgte unter Verwendung von Li_7Sn_2 und Si-Pulver (GfE, solar grade).

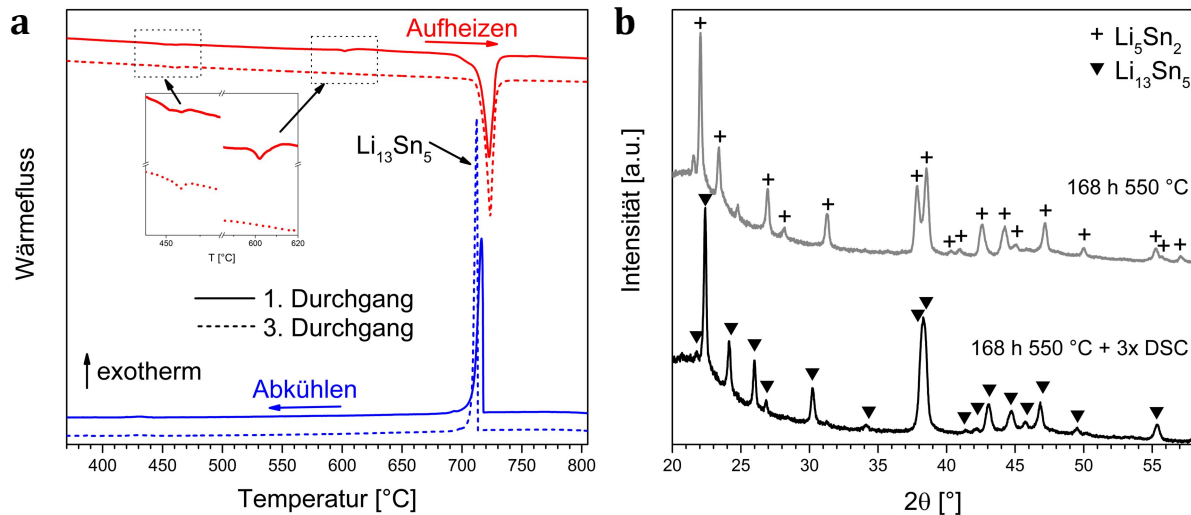


Abbildung 43: Messergebnisse zur Zusammensetzung 6, Ausgangsmaterialien Li_7Sn_2 , Si; a) DSC-Kurven Probe L nach Wärmebehandlung bei 550 °C für 168 h, erster und dritter Durchgang, kleine Abbildung zeigt vergrößerten Ausschnitt der DSC-Kurven mit gering ausgeprägten Signalen bei 441 °C und 597 °C; b) Diffraktogramme Probe L nach Wärmebehandlung (grau, L) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, L2).

Die DSC-Kurve (Abbildung 43a) zeigt im ersten und dritten Durchgang ein sehr deutliches, reversibles Signal bei 714 °C und ein kleines, reversibles Signal bei 441 °C im ersten bzw. 455 °C im dritten Durchgang. Zudem ist während des ersten Aufheizens (rote durchgezogene Linie) ein kleines, irreversibles Signal bei 597 °C erkennbar (siehe vergrößerte Ausschnitte in Abbildung 43a und Tabelle 14). Die zugehörige Temperatur stimmt sehr gut mit der Temperatur des eutektischen Aufschmelzens von Si und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ überein. Das Signal bei 714 °C lässt sich der peritektischen Umwandlung von $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ in Li_7Sn_2 und Schmelze zuordnen (Tabelle 14). Die Reflexe im Diffraktogramm nach der Wärmebehandlung bei 550 °C für 168 h (Abbildung 43b, graue Kurve) können eindeutig der Phase Li_5Sn_2 zugeordnet werden. Zusätzlich gibt es zwei Beugungsmaxima bei 22,5 ° und 25 °, die keiner der bekannten Phasen aus den Systemen Li-Si und Li-Sn zugewiesen werden können. Nach der DSC-Messung kann nur noch die $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ -Phase im Röntgendiffraktogramm identifiziert werden (Abbildung 43b, schwarze Kurve).

Tabelle 14: beobachtete DSC-Signale im System Li-Sn-Si, Zusammensetzung 6.

Probe	Durchgang	T (onset) [°C]	zugeordnete Phasenumwandlung (T↑)
L	1	441,1	-
		597	$\text{Li}_{12}\text{Si}_7 + \text{Si} \rightarrow \text{L}$
		714,3	$\text{Li}_5\text{Sn}_2 \rightarrow \text{L} + \text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5 \rightarrow \text{L} + \text{Li}_7\text{Sn}_2$
	3	454,7	-
		716,4	$\text{Li}_5\text{Sn}_2 \rightarrow \text{L} + \text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5 \rightarrow \text{L} + \text{Li}_7\text{Sn}_2$

Von der hier betrachteten Zusammensetzung 6 wurden sowohl Proben, die im Vorfeld im DSC untersucht wurden, als auch solche, an denen keine DSC-Messungen durchgeführt wurden, im TEM mit Hilfe von Feinbereichsbeugung untersucht. Nachfolgend sind zunächst die Ergebnisse der Probe aufgeführt, die nicht im DSC untersucht wurde (Probe L).

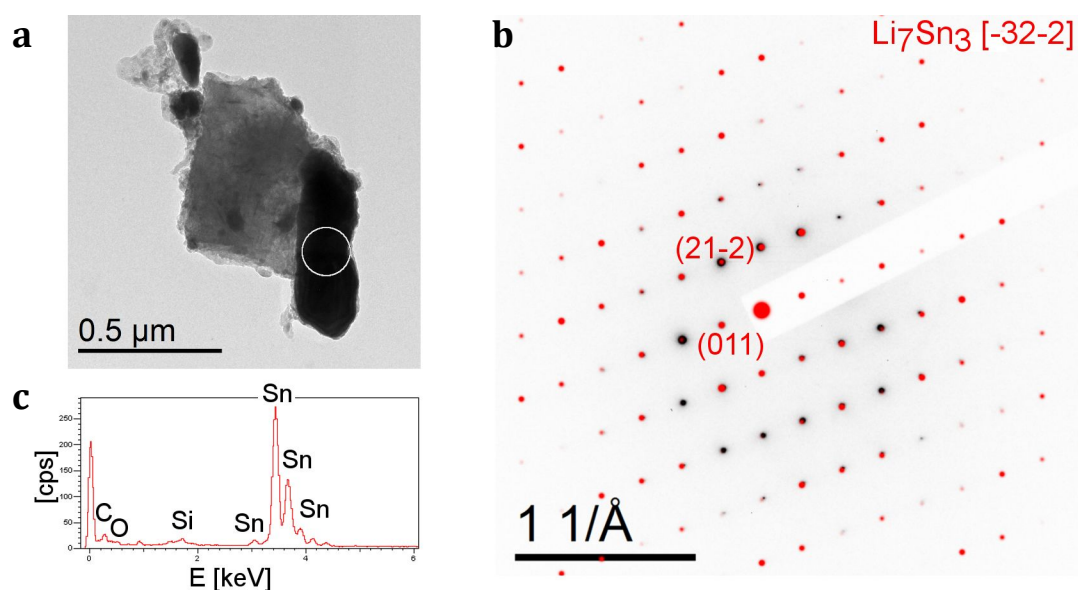


Abbildung 44: a) TEM-Hellfeldbild von Probe L; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [115] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_7Sn_3 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches.

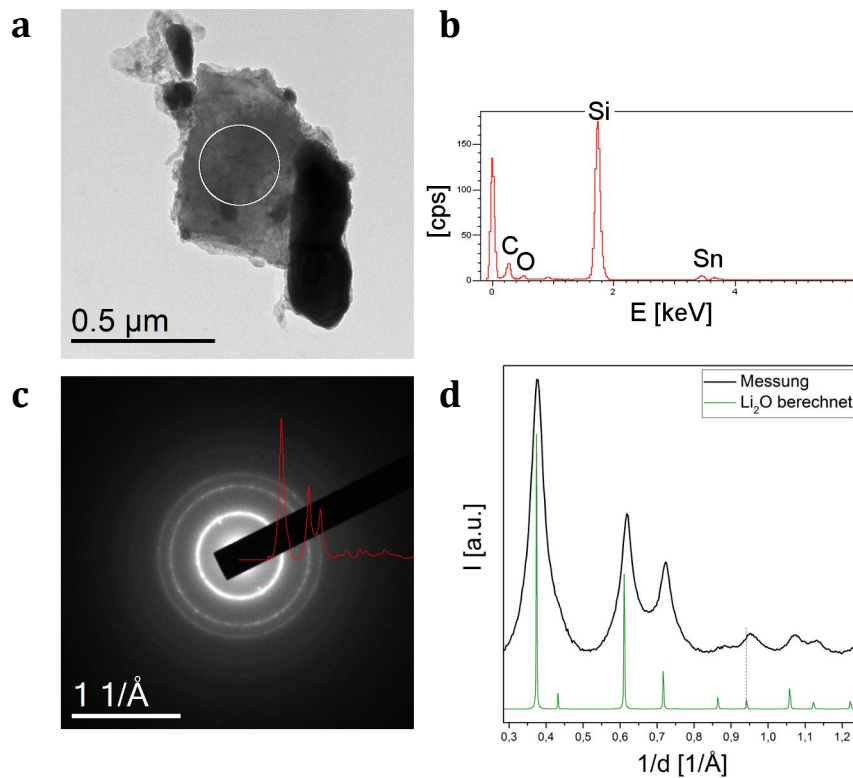


Abbildung 45: a) TEM-Hellfeldbild von Probe L; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimutale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogramms mit aus Strukturdaten [203] der zugeordneten Phase Li_2O berechnetem Diffraktogramm (grün).

Die dunklen Bereiche des hier untersuchten Partikels (Abbildung 44a) weisen ein ausgeprägtes Sn-Signal in der EDX-Messung auf (Abbildung 44b). Das zugehörige Punktbeugungsmuster lässt sich sehr gut mit dem berechneten Beugungsbild von Li_7Sn_3 [115] zur Deckung bringen (Abbildung 44c, d). Benachbarte, im TEM-Hellfeldbild heller erscheinende Bereiche weisen ein deutliches Si-Signal im EDX-Scan auf (Abbildung 45b). Das Beugungsbild in diesem Probenbereich ist ringförmig ausgeprägt und zeigt nach Integration eine gute Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten von Li_2O [203] berechneten Diffraktogramm (Abbildung 45d).

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen an einer Probe derselben Zusammensetzung, die im Vorfeld mittels DSC untersucht wurde (L2).

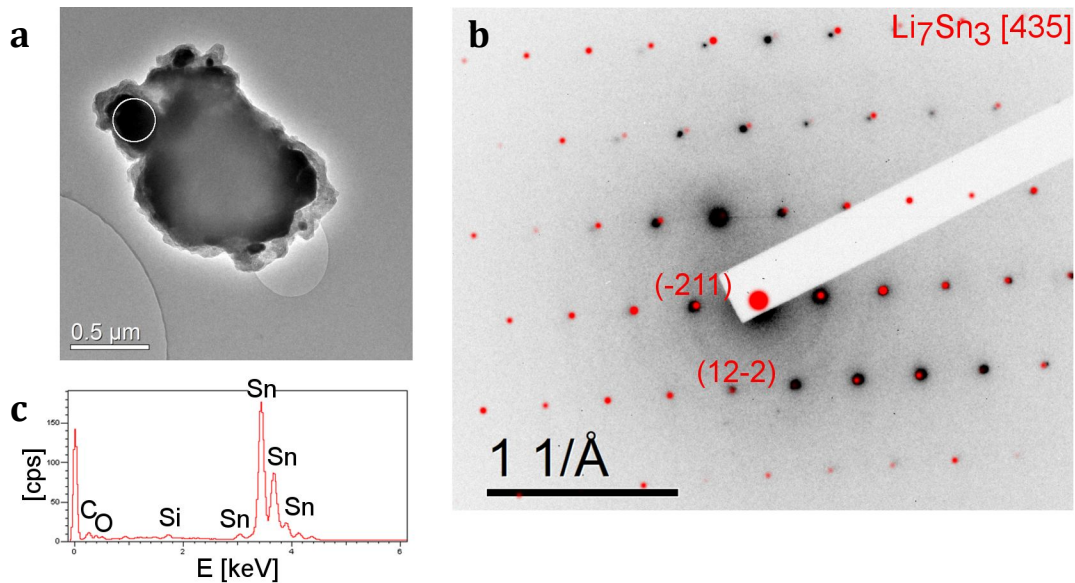


Abbildung 46: a) TEM-Hellfeldbild von Probe L2; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [115] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_7Sn_3 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches.

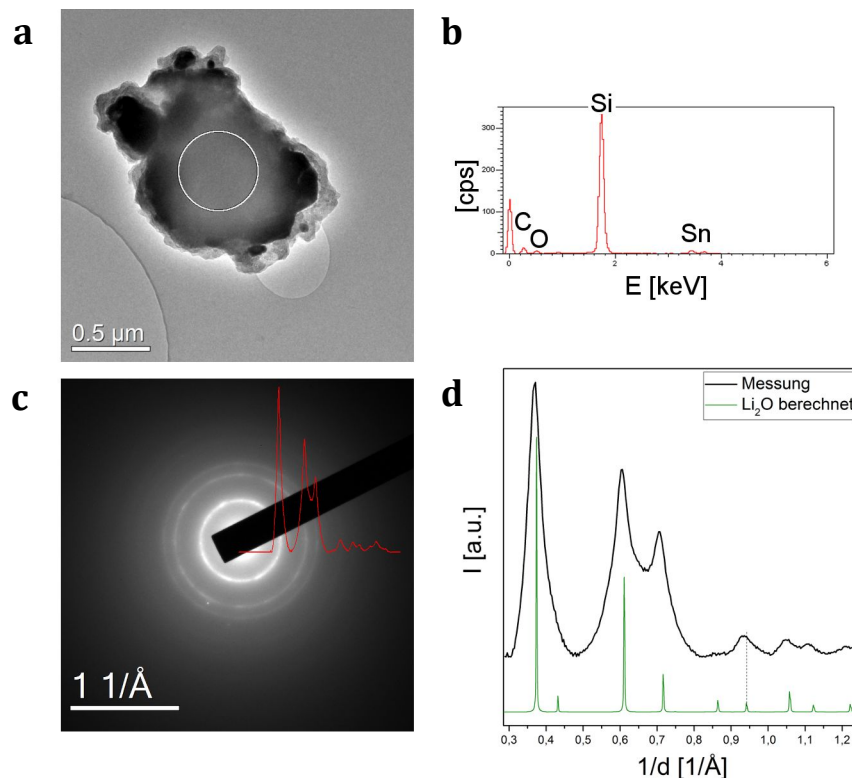


Abbildung 47: a) TEM-Hellfeldbild von Probe L2; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimuthale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogramms mit aus Strukturdaten [203] der zugeordneten Phase Li_2O berechnetem Diffraktogramm (grün).

Der untersuchte Partikel zeigt ähnlich dem oben beschriebenen hellere und dunklere Bereiche im TEM-Hellfeldbild (Abbildung 46a und Abbildung 47a). Die dunkleren Bereiche zeigen in der EDX-Messung ein deutliches Sn-Signal (Abbildung 46c). Durch Einkristallbeugung kann die Li_7Sn_3 -Phase zugeordnet werden (Abbildung 46b). Die EDX-Messung der helleren Bereiche (Abbildung 47b) zeigt ein ausgeprägtes Si-Signal. Das zugehörige Beugungsbild ist ringförmig ausgeprägt und wird der Li_2O -Phase zugeordnet. In Abbildung 47 wird die gute Übereinstimmung zwischen dem aus Integration gewonnenen und dem aus Li_2O -Strukturdaten berechneten Diffraktogramm deutlich. Die EDX-Messung dieses Probenbereiches zeigt jedoch nur ein sehr gering ausgeprägtes O-Signal.

Für die Proben der Zusammensetzung 6 wurden daher dieselben Phasen identifiziert, unabhängig davon ob die Probe vor den TEM-Untersuchungen im DSC analysiert wurde oder nicht.

Eine Übersicht der in den mittels TEM und XRD untersuchten Proben detektierten Phasen ist in Tabelle 15 gegeben.

Tabelle 15: Vergleich der identifizierten Phasen der Proben, die sowohl mittels XRD und SAED untersucht wurden.

System	Zus.	Probe	identifizierte Phasen	
			XRD	TEM
Li-Si-C	3	G	Li_2C_2 , Li_7Si_3 , Graphit, SiC	Li_2C_2 , Li_7Si_3 , Li_4SiO_4 , Li_2O
Li-Sn-C	4	H	Li_2C_2 , Li_7Sn_3 , LiSn	Li_2C_2 , Li_7Sn_2 , Graphit
	5	K	Li_2C_2 , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , LiSn	Li_2O , Graphit
Li-Sn-Si	6	L	Li_5Sn_2	Li_7Sn_3 , Li_2O
	6	L2	$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	Li_7Sn_3 , Li_2O

5 Diskussion

5.1 Phasenbildung im System Li-C

Die Untersuchung von Phasenstabilität und Phasenbildung im System Li-C ist aufgrund der momentanen Verwendung von Graphit als Elektrodenmaterial von hoher Bedeutung für das Verständnis der in Li-Ionen-Akkumulatoren ablaufenden Prozesse und damit für die Verbesserung der Batterieeigenschaften. Da hierfür die Kenntnis des Phasendiagrammes erforderlich ist, lag ein Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung der thermodynamischen Stabilitäten der im Li-C-System bekannten Phasen Li_2C_2 und LiC_6 . Bei letzterer handelt es sich um eine Li-GIC, wie sie sich in Li-Ionen-Akkumulatoren bilden. Die Untersuchung solcher Li-GICs mit verschiedenen Li-Gehalten, welche durch gezielten Ein- und Ausbau von Li hergestellt wurden, bildete einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit. Im Folgenden wird zunächst auf den letztgenannten Punkt eingegangen.

5.1.1 Li-Graphit-Interkalationsphasen (Li-GICs)

Die Bildung der verschiedenen Interkalationsphasen während der Li-Abgabe wurde mit Hilfe von wärmebehandelten LiC_6 -Proben durchgeführt. Für die Untersuchung der Phasenbildung während der Li-Aufnahme kam eine Probe mit Li-Gradient zum Einsatz. Diese Methode unterscheidet sich wesentlich von der in der Literatur üblicherweise berichteten Vorgehensweise, den Li-Gehalt mit Hilfe elektrochemischer Methoden zu verändern und *in-situ* Beugungsuntersuchungen durchzuführen [14, 27, 33, 39-41]. Die Charakterisierung der Li-GICs im Rahmen dieser Arbeit erfolgte erstmals mittels materialographischer Methoden in Kombination mit Röntgendiffraktometrie. Erwartungsgemäß sind bei verschiedenen Li-Gehalten deutliche Unterschiede hinsichtlich der Phasenzusammensetzung sowohl in den Gefügebildern als auch in den Röntgendiffraktogrammen der untersuchten Proben erkennbar. Die Ergebnisse in dieser Arbeit lassen den Schluss zu, dass die Phasenbildung bei der Interkalation und Deinterkalation von Li in das Graphit-Wirtsgitter nicht symmetrisch erfolgt. Die gebildeten Phasen sind also während der Li-Einlagerung nicht exakt dieselben wie beim Li-Ausbau. Für das Verständnis der Phasenbildungsprozesse müssen zunächst die bei den Experimenten zum Einsatz gekommenen Ausgangsmaterialien Graphit und LiC_6 analysiert werden.

Ausgangsmaterialien: LiC₆ und Graphit

In den LiC₆-Proben, welche als Ausgangsmaterial bei der Untersuchung der Phasenzusammensetzung bei Li-Deinterkalation dienten, war neben LiC₆ noch eine zweite Phase enthalten. Darauf deutet bereits der sehr breite (001)-Reflex bei 24,5 ° im Diffraktogramm der LiC₆-Probe hin, die weder wärmebehandelt noch materialographisch behandelt wurde, da der (002)-Reflex im Diffraktogramm des Ausgangsmaterials Graphit im Vergleich dazu sehr scharf ausgeprägt ist (schwarze Kurve in Abbildung 20). Diese Vermutung wird sowohl durch die XRD-Untersuchung nach der materialographischen Präparation als auch durch das Gefügebild derselben Probe bestätigt: Die Aufnahme zeigt ein zweiphasiges Gefüge, bestehend aus hellgelben Partikeln von 10-20 µm Größe, die von einer orangeroten Phase umgeben sind (Abbildung 21a). Die hellgelben Partikel konnten durch den Vergleich der Gefügebilder und Diffraktogramme eindeutig der LiC₆-Phase zugeordnet werden, während die umgebende Phase stage 2 zugeordnet wurde (siehe Abschnitt 4.1.3). Im Diffraktogramm der polierten Probe ist bei 24,9 ° deutlich der (002)-Reflex von LiC₁₂ neben dem (001)-Reflex von LiC₆ zu sehen. Im Gegensatz dazu war eine klare Trennung der beiden Reflexe im Diffraktogramm der unbehandelten Probe nicht möglich (Abbildung 20, gelbe Kurve). Dies deutet darauf hin, dass die materialographische Präparation mit einem leichten Li-Verlust einhergeht. Die XRD-Untersuchungen aller Proben, mit Ausnahme des unbehandelten Ausgangsmaterials LiC₆, wurden daher nach der materialographischen Präparation vorgenommen, um eine Korrelation zwischen den Diffraktogrammen und den Gefügebildern zu ermöglichen.

Li-GICs mit verschiedenem Li-Gehalt weisen unterschiedliche Abstände zwischen den einzelnen Graphenlagen auf, was sich in den Werten des Gitterparameters *c* niederschlägt. Für die Unterscheidung der einzelnen Li-GICs war daher eine möglichst exakte Bestimmung der Winkelpositionen der (00*l*)-Reflexe in den Diffraktogrammen der Li-GICs und des Ausgangsmaterials Graphit notwendig. Dies wurde durch den Einsatz von Sn-Pulver bzw. im Falle der Graphitproben Si-Pulver, als internem Standard sichergestellt (Abbildung 13).

Die sehr breiten (100) und (101)-Reflexe in Abbildung 13a sowie die Verschiebung des (001)-Reflexes zu einem kleineren Beugungswinkel im Vergleich zu dem aus Kristallstrukturdaten [197] berechneten Vergleichsdiffraktogramm deuten auf Anteile einer turbostratischen Struktur des bei der Herstellung der Li-GICs verwendeten Graphits (Sigrafine R7500, Alfa Aesar) hin, d.h. die Graphenlagen des Graphits sind zumindest teilweise gegeneinander

verdreht. Der aus der Position des (002)-Reflexes resultierende Gitterparameter c beträgt $6,74 \text{ \AA}$, was aufgrund der ABABA-Stapelfolge der Graphenlagen in Graphit in einem mittleren Abstand d_{002} von $3,37 \text{ \AA}$ zwischen den Graphenlagen resultiert. Dieser Wert ist deutlich geringer als der in der Literatur angegebene d_{002} -Wert von turbostratischem Kohlenstoff ($3,44 \text{ \AA}$ [204, 205]) und ein wenig höher als der Wert für Graphit ($3,36 \text{ \AA}$ [197]). Der zur Probenherstellung verwendete Kohlenstoff enthält daher sowohl turbostratische als auch geordnete Bereiche mit Graphitstruktur [204]. Der gemessene Wert für d_{002} ergibt sich aus dem entsprechend dem Volumenanteil gewichteten Durchschnitt der d_{002} -Werte beider Strukturen. Die geringe Abweichung des gemessenen Wertes vom Literaturwert für Graphit zeigt, dass die Graphitstruktur gegenüber der turbostratischen Struktur überwiegt. Dieser Sachverhalt wird dadurch untermauert, dass die aus dem hier beschriebenen Kohlenstoff und Li hergestellten LiC_6 -Proben eine goldgelbe Farbe aufweisen (siehe Abbildung 11a). Diese ist charakteristisch für stage 1 Li-GICs wie LiC_6 [8, 206]. In vollständig turbostratischen Kohlenstoff kann jedoch nur Li bis zu einer Zusammensetzung, die der LiC_{12} -Phase entspricht, interkaliert werden [15, 204].

Die teilweise turbostratische Struktur des Graphits beeinflusst die Struktur der daraus hergestellten Li-GICs. Dies wird in den zugehörigen Diffraktogrammen anhand der Winkelpositionen der durch den Gitterparameter c festgelegten Reflexe deutlich. LiC_6 -Proben, die weder wärmebehandelt, noch einer materialographischen Behandlung unterzogen wurden, zeigen einen deutlichen und breiten Reflex bei $24,5^\circ$. Dies ist sowohl in Abbildung 15b als auch in Abbildung 20 (oberste Kurve, Ausgangsmaterial) sichtbar. Dieser Reflex wurde der (001)-Netzebene von LiC_6 zugeordnet. Der Beugungswinkel dieses Reflexes ist deutlich größer als der des (001)-Reflexes ($24,1^\circ$) im aus Kristallstrukturdaten [33] berechneten Diffraktogramm (siehe Abbildung 13b). Zudem sind die von den (110)- und (111)-Netzebenen stammenden Reflexe stark aufgeweitet (Abbildung 13b, Abbildung 15b, Abbildung 20). Dies deutet darauf hin, dass die in den Graphitplatten festgestellte teilweise turbostratische Struktur nach der Einlagerung von Li in das Graphit-Wirtsgitter erhalten bleibt.

Dies wird zusätzlich durch die in Abbildung 24 aufgetragenen Werte für den Gitterparameter c verdeutlicht. Die gemessenen Werte der in den Proben enthaltenen Phasen weichen von den Literaturwerten für c von LiC_6 und LiC_{12} [33] ab. Der c -Wert von LiC_6 ist stets niedriger, der c -Wert von stage 2 stets höher als der Literaturwert. Dies resultiert aus der oben beschriebenen begrenzten Li-Interkalation in den in der Probe enthaltenen turbostratischen

Kohlenstoff. Bei Li-Gehalten, die unter dem von LiC_{12} liegen, kommt es zu einer gleichmäßigen Interkalation [15] und dementsprechend zu einer gleichmäßigen Aufweitung des Abstandes zwischen den Graphenlagen [204]. Der Wert von d_{002} liegt dabei für den mit Li interkalierten turbostratischen Kohlenstoff etwas höher als für mit Li interkaliertes Graphit „stage 2“, was den Durchschnittswert von d_{002} in der Probe erhöht und somit dazu führt, dass ein im Vergleich zum Literaturwert höherer Wert für den Gitterparameter c gemessen wird. Bei Li-Gehalten oberhalb von dem von LiC_{12} wird in turbostratischen Kohlenstoff kein Li mehr eingelagert [15, 204, 207], in geordneten Graphit dagegen schon. Der d_{002} -Wert in den mit Li interkalierten turbostratischen Bereichen bleibt daher konstant, während der der Bereiche mit Graphitstruktur aufgrund der fortschreitenden Interkalation weiter zunimmt, bis der maximale Li-Gehalt und damit eine maximale Schichtaufweitung erreicht ist (LiC_6). Der durchschnittliche Wert für d_{002} und damit von c liegt daher unterhalb des Literaturwertes.

Die in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Unterschiede hinsichtlich Phasenzusammensetzung, Gefüge und Gitterparameter in Abhängigkeit des Li-Gehaltes während der Interkalation und Deinterkalation von Li ist im Gegensatz zur Abweichung des Gitterparameters von den Literaturwerten nicht mit der teilweise turbostratischen Struktur des verwendeten Graphits erklärbar. Die Beobachtungen zeigen, dass die Phasenbildung während der Interkalation und Deinterkalation in Graphit nicht in allen Aspekten symmetrisch abläuft [208], die gebildeten Phasen sind also während der Li-Einlagerung nicht exakt dieselben wie beim Li-Ausbau. Dies wurde in der Literatur bereits bei der elektrochemischen Einlagerung und Auslagerung von Li in Graphitelektroden beobachtet [16, 28, 31, 39]. Um die Unterschiede zu erklären, wurden verschiedene „intermediate stages“ beschrieben (siehe Abschnitt 2.1), deren Li-Gehalt größer als der von LiC_{12} , jedoch niedriger als der von LiC_6 ist. In den folgenden beiden Abschnitten werden die Ergebnisse unter Berücksichtigung der in Abschnitt 2.1 beschriebenen intermediate stages interpretiert.

Phasenbildung bei der Li-Interkalation (Probe mit Li-Gradient)

Während der Li-Interkalation hat sich bei niedrigen Li-Gehalten ein „dilute stage 2“ in den Bereichen 6 und 7 der Probe mit Li-Gradient gebildet. In diesen Bereichen nimmt c einen leicht höheren Wert im Vergleich zu den Li-reicheren Bereichen 4 und 5 an (Abbildung 24b). Dieser ist gleichbedeutend mit einer Vergrößerung des mittleren Abstandes der Netzebenen entlang der c -Achse. In Bereich 5 hat der Wert für c ein Minimum erreicht, was darauf hindeutet, dass sich durch fortgeschrittene Li-Einlagerung LiC_{12} gebildet hat, obwohl der

Wert noch oberhalb des Literaturwertes von c (LiC_{12}) [33] liegt. In den Li-ärmeren Bereichen 6 und 7 führt die geringere Besetzungsdichte der Zwischenräume mit Li im Vergleich zu Bereich 5 bei gleichbleibender Anzahl an Graphenlagen zwischen zwei mit Li besetzten Schichten dazu, dass die Coulomb-Anziehungskräfte zwischen Li und C weniger stark ausgeprägt sind als in der Li-reicheren, geordneten LiC_{12} -Phase [18] in Bereich 5. Zudem ändert sich die Stapelfolge der Graphenlagen (siehe Abschnitt 2.1) [18, 24]. Dies wiederum erklärt die beobachtete leichte Zunahme des Gitterparameters c in den Bereichen 6 und 7. Dieses Verhalten ist typisch für die Bildung von ‚dilute stage 2‘ [13, 24, 28]. Die Umwandlung des ungeordneten ‚dilute stage 2‘ in die geordnete LiC_{12} -Phase mit zunehmendem Li-Gehalt wurde bereits in früheren Forschungsarbeiten bei elektrochemischer Li-Einlagerung beobachtet [38]. Weiter fortschreitende Li-Interkalation führt zur Bildung von LiC_6 ab Bereich 4. Ab diesem Bereich ist der (001)-Reflex von LiC_6 neben dem (002)-Reflex von LiC_{12} im Diffraktogramm sichtbar (Abbildung 22, hellblaue Kurve). Der Wert des Gitterparameters c von LiC_{12} (bzw. stage 2) nimmt zu höheren Li-Gehalten kontinuierlich zu, c von LiC_6 ist dagegen für Bereiche mit geringerem LiC_6 -Anteil (3,4) größer als für Bereiche mit höherem LiC_6 -Anteil (1,2). Dies deutet auf die Anwesenheit verschiedener intermediate stages (siehe Abbildung 3 in Abschnitt 2.1) hin, die bei der Bildung von LiC_6 durch fortschreitende Li-Interkalation in stage 2 auftreten können. Hierzu zählen das von *Yazami et al.* beschriebene superdense stage 2 [39], der sich durch zusätzliche Interkalation von Li in bereits mit Li besetzte Zwischenräume auszeichnet, sowie der von *Filhol et al.* [16] postulierte stage 2i, bei dem Li auf geordnete Gitterplätzen in die leeren Zwischenräume von LiC_{12} interkaliert (siehe auch Abbildung 3). Dies würde mit einem im Vergleich zu LiC_{12} höheren Wert für c einhergehen [16], wie auch in den Diffraktogrammen in dieser Arbeit beobachtet. Allerdings zeigen die Messungen von *Filhol et al.* einen konstanten Wert für c von stage 2 während der Interkalation, während in der hier vorliegenden Arbeit ein deutlicher Anstieg von c von stage 2 mit größer werdenden Li-Gehalt erkennbar ist (Abbildung 24, blaue Punkte). Dies und das Auftreten von stage 2i erscheint zudem unwahrscheinlich, wenn die zweite in der Probe vorhandene Phase in die Betrachtung einbezogen wird: Der im Vergleich zu den Li-reichen Bereichen höhere Wert des Gitterparameters c von LiC_6 in den Bereichen 3 und 4 deutet darauf hin, dass sich ein pseudo stage 1 [39] ausgebildet hat. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass sich vollständig mit Li besetzte Zwischenräume (wie in LiC_6) mit (in Folge nur unvollständiger Interkalation) nur teilweise besetzten Zwischenräumen abwechseln. Die niedrige Besetzungsdichte führt, ähnlich wie beim oben beschriebenen dilute stage 2 im

Vergleich zur geordneten LiC_{12} -Phase, zu einer Aufweitung des Abstands zwischen den Graphenlagen und somit zu einem höheren Wert für c . Dieses pseudo stage 1 wurde in der Literatur postuliert, allerdings nicht beobachtet [16, 39] und zeigt sehr große Ähnlichkeiten zum von *Filhol et al.* [16] postulierten stage 2i. Beide unterscheiden sich nur in den Positionen der Li-Atome in den zuvor unbesetzten Zwischenräumen, wohingegen die Abstände zwischen den Netzebenen entlang der c -Achse keine großen Unterschiede aufweisen, da die Li/C-Stapelfolge dieselbe ist. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass diese beiden intermediate stages in den Bereichen 3 und 4 nebeneinander vorliegen, da sie aufgrund ihrer großen Ähnlichkeiten in einem Röntgendiffraktogramm nur schwer unterscheidbar wären, die Diffraktogramme der Bereiche 3 und 4 in Abbildung 22 aber zwei klar unterscheidbare Phasen zeigen. Bei diesen handelt es sich aufgrund der oben beschriebenen Beobachtungen daher eher um pseudo stage 1 und superdense stage 2 [208]. Die Zunahme von c ist möglicherweise eine Konsequenz elektrostatischer Abstoßungskräfte der sehr dicht besetzten Li-Lagen. Ein experimenteller Nachweis von super dense stage 2 wurde bis zu dieser Arbeit nicht in der Literatur berichtet [47]. Allerdings wurden für stage 1 Phasen mit höherer Besetzungsdichte der Li-Lagen beobachtet (super dense stage 1) [209, 210]. Das zusätzlich eingebaute Li bewirkt jedoch keine Vergrößerung des Wertes für c im Vergleich zu LiC_6 . Aufgrund der kontinuierlichen Vergrößerung von c (stage 2) mit zunehmendem Li-Gehalt ist allerdings unstrittig, dass stage 2 sich auch bei hohem Li-Gehalt wie ein Mischkristall verhält (siehe unten) und einen höheren Li-Gehalt aufweist als LiC_{12} . Die oben aufgeführten Beobachtungen lassen auf die Bildung eines super dense stage 2 für diese Li-Gehalte schließen. Alternativ ist eine gleichmäßige Einlagerung von Li in die nicht besetzten Zwischenräume von LiC_{12} (ähnlich wie bei pseudo stage 1) anstelle der Bildung von intermediate stages denkbar [22]. Bei einem solchen Vorgang wäre jedoch auch bei hohen Li-Gehalten ein einphasiges Gefüge anstelle des hier beobachteten zweiphasigen Gefüges zu erwarten. Eine weitere Möglichkeit ist der von *He et al.* [45] für alle Li-Gehalte (bis maximal dem von LiC_6) beschriebene regellose Einbau von Li in das Graphit-Wirtsgitter ohne Bildung von LiC_{12} . Die von diesen Autoren mittels Synchrotron während elektrochemischer Li-Interkalation erhaltenen Diffraktogramme zeigen, ähnlich wie in der hier vorliegenden Arbeit, eine kontinuierlichen Verschiebung des (002)-Reflexes von stage 2 zu kleineren Beugungswinkeln wenn der Li-Gehalt zunimmt. Bei hohen Li-Gehalten ist zusätzlich der (001)-Reflex von LiC_6 sichtbar. Wird der Li-Gehalt weiter erhöht, ist eine starke Verbreiterung und Aufspaltung des (002)-Reflexes von stage 2 zu sehen. Diese Beobachtungen sind ein

Resultat der in den Experimenten von *He et al.* [45] verwendeten sehr hohen Aufladegeschwindigkeiten und Stromdichten, welche sich direkt auf die Phasenbildung während der Interkalation auswirken. Im Gegensatz dazu wurde in der hier vorliegenden Arbeit eine kontinuierliche Verschiebung eines scharfen (002)-Reflexes zu niedrigeren Beugungswinkeln auch für hohe Li-Gehalte, wenn die Probe LiC_6 enthält, beobachtet (siehe oben sowie Abbildung 22). Aufgrund dieser Unterschiede wurde das bei diesen Li-Gehalten vorliegende stage 2 in der hier vorliegenden Arbeit als pseudo dense stage 2 interpretiert (siehe oben). Die während der Interkalation beobachteten Phasen und intermediate stages sind in Abbildung 48a zusammengefasst.

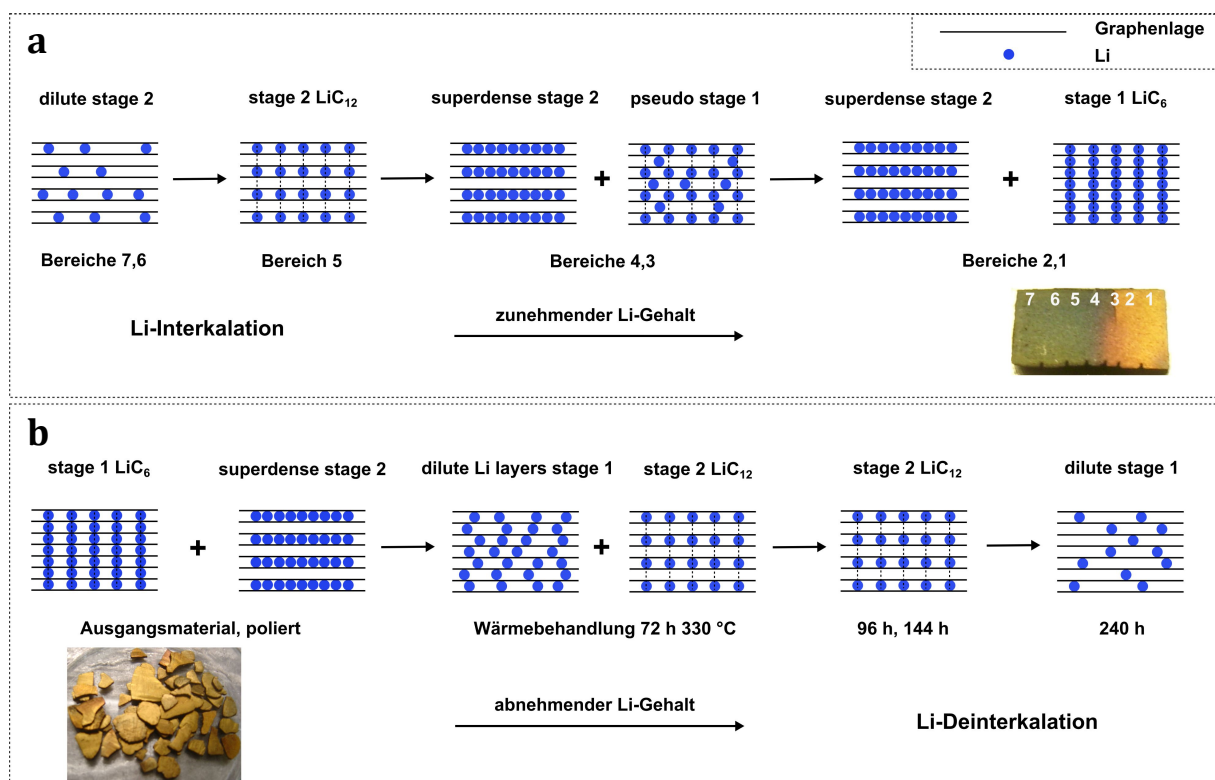


Abbildung 48: Schematische Darstellung der beobachteten Li-GICs, a) Li-Interkalation (Probe mit Li-Gradient), Bildung von superdense stage 2 und pseudo stage 1; b) Li-Deinterkalation bei Wärmebehandlung, Bildung von dilute layers stage 1.

Phasenbildung bei der Li-Deinterkalation (Wärmebehandlung von LiC_6)

Bei der Untersuchung der Li-Deinterkalation wurde in den Proben, in deren Diffraktogramm die beiden Phasen LiC_6 und stage 2 identifiziert wurden, verschiedene intermediate stages beobachtet (Abbildung 48b). Die nicht wärmebehandelten Proben mit hohem Li-Gehalt enthalten wie die Li-reichen Bereiche der Li-Probe mit Li-Gradient das „superdense stage 2“, charakterisiert durch eine Verschiebung von c von stage 2 zu höheren Werten (Abbildung 24b). Die LiC_6 -Phase kann bis zu einer Wärmebehandlungszeit von 72 h im Diffraktogramm

identifiziert werden, im Gefügebild bis zu einer Wärmebehandlung von 96 h (Abbildung 21c). Die Farbe der dieser Phase zugeordneten Gefügemerkmale ändert sich von gelb (keine Wärmebehandlung) nach rot (96 h bei 330 °C), was auf einen variierenden Li-Gehalt hindeutet. Gleichzeitig bleibt der Wert des Gitterparameters c von LiC_6 unabhängig vom Li-Gehalt während des Li-Ausbaus weitgehend konstant (Abbildung 20, Abbildung 24a). Dies wiederum bedeutet, dass der Li-Ausbau aus den einzelnen Schichten in dieser Phase gleichmäßig erfolgt. Es bildet sich demzufolge ein ‚dilute Li layers stage 1‘ (Abschnitt 2.1) [39], das dadurch charakterisiert ist, dass er dieselbe Li/C-Stapelfolge wie LiC_6 hat, allerdings einen geringeren Li-Gehalt aufweist. Nach 144 h Wärmebehandlung hat sich der c -Wert von stage 2 im Vergleich zu 96 h Wärmebehandlung nicht verändert. Die Phase mit dem zugehörigen Li-Gehalt ist offensichtlich stabil. Ein ähnliches Verhalten wurde in der Literatur für die LiC_{12} -Phase berichtet, welche laut *Konar et al.* [13] über mehrere Tage bei Wärmebehandlung bestehen bleibt, bevor sie sich umwandelt (72 h, 450 °C). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass diese Phase nach 96 h und 144 h vorliegt, auch wenn der gemessene c -Wert von LiC_{12} oberhalb des Literaturwertes [33] liegt (Abbildung 24) und die für LiC_{12} in der Literatur dokumentierte Li-Überstruktur [8, 12] mittels dem in dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Röntgendiffraktometer nicht nachgewiesen werden kann. Die für 240 h wärmebehandelte Probe weist nur noch einen vergleichsweise geringen Li-Anteil auf. Das Diffraktogramm der Probe zeigt eine starke Verschiebung des (002)-Reflexes zu höheren Winkeln und enthält zudem gleichzeitig den (101)-Reflex von Graphit bei 44,5 °. Der Wert von c liegt zwischen dem von LiC_{12} und Graphit (siehe Position des (002)- und (004)-Reflexes in Abbildung 20). Dies lässt darauf schließen, dass sich durch die fortschreitende Deinterkalation ein Mischkristall gebildet hat, bei dem wenige Li-Atome im Graphit-Wirtsgitter gleichmäßig verteilt sind. In der Literatur wurde diese Phase als ‚dilute stage 1‘ bezeichnet [14, 34]. Folglich haben sich die Li-Atome durch Bewegung senkrecht zur c -Achse neu angeordnet, was vermutlich mittels langsamer Diffusion entlang von Korn- und Phasengrenzen geschieht [28, 211]. Ein dilute stage 2 wurde hingegen während der Deinterkalation im Gegensatz zur Interkalation bei niedrigen Li-Gehalten nicht beobachtet. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass dilute stage 2 auch während der Deinterkalation auftreten kann [48]. Die Reihenfolge der Phasenbildung ist in Abbildung 48 zusammengefasst [208].

In den oben beschriebenen Untersuchungen fällt deutlich auf, dass nur in Proben und Probenbereichen, die LiC_6 enthalten, zwei Phasen gleichzeitig im Diffraktogramm nachgewiesen werden können. Dies wird auch in den Gefügebildern deutlich: Es können nur dann

zwei Phasen, also helle Phasenregionen und eine diese umgebende Phase mit dunklerer Farbe, klar unterschieden werden, wenn es sich um eine Probe mit hohem Li-Gehalt handelt und diese folglich LiC_6 enthält (siehe Abbildung 21a,b und Abbildung 23a,b). Bei LiC_{12} bzw. stage 2 handelt es sich demzufolge um eine Phase mit variablem Li-Gehalt. Diese Änderung wird anhand der kontinuierlichen Veränderung der Farbe der umgebenden Phase und der Position des (002)-Reflexes von stage 2 deutlich erkennbar. Die damit einhergehende kontinuierliche Veränderung des Gitterparameters ist typisch für Mischkristalle und wurde in der Literatur nur für höhere stages als 2, also niedrigere Li-Gehalte, in Li-GICs berichtet [28, 30, 31, 33, 40, 49]. Andere Untersuchungen des Li-Interkalationsprozesses zeigen wiederum bei niedrigeren Li-Gehalten anstelle einer kontinuierlichen Veränderung des Beugungswinkels mehrere diskrete Reflexe, die gleichzeitig in den Diffraktogrammen sichtbar sind und verschiedenen stages mit unterschiedlichen Li-Gehalten zugeordnet wurden [14, 29, 54]. Bei letztgenannten Untersuchungen kamen sehr niedrige Entladegeschwindigkeiten und geringe Stromdichten zum Einsatz. Dies und die Verwendung von Graphit verschiedener Hersteller als Ausgangsmaterial ist vermutlich die Ursache für die Unterschiede in den beobachteten Phasen bzw. stages. In dieser Arbeit wurde dagegen sowohl bei der Li-Einlagerung als auch bei der Li-Auslagerung auch für hohe Li-Gehalte, d.h. Proben mit zweiphasigem Gefüge, eine kontinuierliche Erhöhung des c-Wertes von stage 2 mit steigendem Li-Gehalt beobachtet, was mit der Bildung eines superdense stage 2 begründet wurde.

Die Frage, ob sich bei der Ein- und Auslagerung von Li in Graphit exakt dieselben Phasen bilden, d.h. die Prozesse symmetrisch ablaufen, ist bislang in der Literatur nicht zweifelsfrei geklärt. *Wang et al.* [28] beschreiben einen asymmetrischen Phasenbildungsprozess während der Interkalation und Deinterkalation einer Graphitelektrode. Die beobachteten Unterschiede in der Kristallstruktur beziehen sich jedoch auf die Phasen mit sehr niedrigem Li-Gehalt [28, 31]. *Yazami et al.* bzw. *Reynier et al.* [38, 39] berichteten für Li-Gehalte zwischen LiC_6 und LiC_{12} Abweichungen bei den auftretenden Phasen während der Ein- und Auslagerung von Li. Die in diesen Artikeln beschriebenen intermediate stages eignen sich sehr gut, um die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit beobachteten Anomalien zu interpretieren (siehe oben). Die Phasenbildung in Li-GICs ist jedoch von einer Vielzahl von experimentellen Faktoren, wie z.B. der Stromdichte bei der elektrochemischen Einlagerung [40, 52], der Temperatur [54], dem Li-Gehalt des verwendeten Kathodenmaterials [33], dem als Ausgangsmaterial eingesetztem Graphit [15, 54, 204] oder der Lade- und Entladegeschwindigkeit [44, 45], abhängig. Demzufolge wurde in der Literatur sowohl über eine

symmetrische [28, 31, 44, 54] als auch eine asymmetrische Phasenbildungsreihenfolge [38, 39, 212] bei Li-Gehalten zwischen LiC_{12} und LiC_6 berichtet. Unter bestimmten Einlagerungsbedingungen wurde keine Bildung der für Li-GICs bekannten, klassischen stages beobachtet [44, 45]. Die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen eindeutig, dass Unterschiede hinsichtlich der Phasenbildung während der Interkalation und Deinterkalation auftreten, wobei erstmals Röntgendiffraktogramme und Gefügebilder kombiniert betrachtet wurden. Die Unterschiede wurden insbesondere für hohe Li-Gehalte zwischen denen von LiC_{12} und LiC_6 beobachtet.

5.1.2 Thermodynamische Stabilität der Phasen im System Li-C

Zu Beginn dieser Arbeit war zwar ein binäres Li-C Phasendiagramm veröffentlicht [70], es bestanden jedoch noch Widersprüche und Inkonsistenzen. Die Bestimmung des Phasendiagrammes erfordert exakte Kenntnis der thermodynamischen Stabilität der im Li-C-System vorkommenden Phasen LiC_6 und Li_2C_2 .

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Wärmebehandlungsexperimente der LiC_6 -Proben zeigen eindeutig, dass sich diese Verbindungen bei 330 °C unter Abgabe von Li in andere Li-GICs umwandeln. Je nach Dauer der Wärmebehandlung stellen sich verschiedene Li-Konzentrationen und Phasenzusammensetzungen ein. Allerdings wurde in keinem der Experimente in Abschnitt 5.1.1 die Bildung von Li_2C_2 beobachtet. Da aus der Literatur bekannt ist, dass die Bildung von Li_2C_2 bei Temperaturen unterhalb von 400 °C kinetisch gehemmt ist [8, 13], kann keine abschließende Aussage über die thermodynamischen Stabilitäten allein aus den oben aufgeführten Wärmebehandlungsexperimenten getroffen werden.

Die DSC-Untersuchungen von Li_2C_2 (Abbildung 16a) zeigen in allen Durchgängen ausschließlich reversible Signale, welche die Festkörperphasenumwandlung $\alpha/\beta\text{-Li}_2\text{C}_2$ bei 452 °C und die Zersetzung von Li_2C_2 bei 1046 °C repräsentieren [187, 213]. Bislang ist nicht abschließend geklärt, ob es sich bei letztgenannter Zersetzung um ein peritektisches [213] oder monotektisches Aufschmelzen [214] von Li_2C_2 handelt. Die Phasenzusammensetzung der Probe, welche im Diffraktogramm in Abbildung 16b zu sehen ist, hat sich durch den DSC-Zyklus nicht geändert. Im Gegensatz dazu tritt während der DSC-Messungen von LiC_6 ein irreversibles Signal über einen weiten Temperaturbereich von 200 °C bis 430 °C auf, welches nur im ersten Durchgang sichtbar ist und aufgrund ähnlicher Beobachtungen in der Literatur [74, 215] der Umwandlung von LiC_6 in Li_2C_2 zugeordnet werden kann (Abbildung 17a). Diese

Vermutung wird durch die vom ersten zum zweiten Durchgang stärker werdenden reversiblen Signale der α/β -Umwandlung von Li_2C_2 bei 452 °C (Abbildung 17a) und die Diffraktogramme (Abbildung 17b) bestätigt. In diesen ist eine zunehmende Reflexverschiebung des (001)-Reflexes zu höheren Beugungswinkeln, ähnlich den XRD-Messungen in Abschnitt 5.1.1, sowie das zusätzliche Auftreten von Reflexen der Li_2C_2 -Phase zu sehen. Dies bestätigt eine fortschreitende Umwandlung von LiC_6 in Li_2C_2 und Li-GICs mit niedrigerem Li-Gehalt. Diese Umwandlung wurde auch für die Proben beobachtet, die bei 550 °C wärmebehandelt wurden. Im Gegensatz zu den LiC_6 -Proben, die bei 330 °C wärmebehandelt wurden, kann in den Diffraktogrammen dieser Proben (Abbildung 19) die Li_2C_2 -Phase eindeutig identifiziert werden [188]. Des Weiteren ist in den bei 550 °C wärmebehandelten Proben Graphit nachweisbar, wobei die Positionen des (002)- und (004)-Reflexes leicht zu niedrigeren Beugungswinkeln im Vergleich zum zur Herstellung von Li-GICs verwendeten Graphit verschoben sind. Dies wiederum zeigt, dass die detektierte Phase einen höheren Wert für den Gitterparameter c aufweist und es sich somit um einen Li-Graphit-Mischkristall (ähnlich Abschnitt 5.1.1) handelt. Derselbe Effekt wurde in den Diffraktogrammen der mittels DSC untersuchten LiC_6 -Proben beobachtet (Abbildung 17b). Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen von *Konar et al.* [13] überein, welche die Bildung der Li_2C_2 -Phase oberhalb von 500 °C berichteten, welche mit einem ‚dilute stage 1_d‘ (Li-Graphit-Mischkristall) mit variablem Li-Gehalt bis zu einer Temperatur von 800 °C koexistiert. Wie in Abschnitt 5.1.1 erwähnt, wurde bei der Wärmebehandlung von LiC_6 bei 330 °C eine Umwandlung zu Li-GICs mit niedrigerem Li-Gehalt beobachtet. Umgekehrt jedoch wurde bei 330 °C auch nach langen Wärmebehandlungszeiten keine Bildung von LiC_6 oder anderen Li-GICs nachgewiesen, wenn Graphit und Li_2C_2 bei entsprechender Zusammensetzung als Ausgangsmaterialien verwendet wurden (Abbildung 18). Die Wärmebehandlungsexperimente bei 550 °C sowie die DSC-Untersuchungen (Abbildung 17) zeigen zusätzlich zur Zersetzung von LiC_6 die Bildung von Li_2C_2 . Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass es sich bei Li_2C_2 um eine thermodynamisch stabile Phase handelt, wohingegen LiC_6 thermodynamisch nicht stabil ist [188]. Dies trifft auch auf andere Li-GICs zu, wobei das von *Konar et al.* [13] beschriebene ‚dilute stage 1_d‘ möglicherweise eine Ausnahme darstellt, da er in dessen Arbeit auch nach Haltezeiten von mehreren Tagen bei Temperaturen bis 800 °C in Koexistenz mit Li_2C_2 erhalten wurde. Dies deutet, wie die Diffraktogramme in Abbildung 19, darauf hin, dass Graphit eine Löslichkeit für Li aufweist [13].

Die Ergebnisse der hier aufgeführten Untersuchungen dienten als Grundlage bei der Berechnung des ersten vollständigen Li-C-Phasendiagrammes durch *Kozlov et al.* [213]. Nach den ebenfalls in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen im System Li-Si-C (nächster Abschnitt) wurde eine Neuberechnung des binären Systems Li-C vorgenommen [214].

5.2 Phasenbildung in den ternären Systemen

Die Phasenbildung in den ternären Systemen wurde mit Hilfe von Langzeitwärmebehandlungen und DSC untersucht. Verschiedene Zusammensetzungen wurden durch Einwaage von binären Phasen aus den Randsystemen und der reinen Elemente C, Sn und Si eingestellt. Die XRD-Messungen der im Vorfeld synthetisierten (Abschnitt 3.2) binären Li-Phasen (Abbildung 25) zeigen eindeutig, dass diese in hoher Reinheit vorliegen. Die Identifikation der gebildeten Phasen in den ternären Systemen fand mittels XRD und lokal im TEM mittels SAED statt.

5.2.1 Li-Si-C

Phasengleichgewichte im System Li-Si-C wurden für drei verschiedene Zusammensetzungen untersucht (Abbildung 6). Ziel der Untersuchungen war die experimentelle Verifizierung des mittels thermodynamischer Berechnungen vorausgesagten Dreiphasengleichgewichtes im ternären Phasendiagramm, bestehend aus Li_2C_2 , SiC und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$.

Die Untersuchung von Zusammensetzung 1 umfasste die Proben A, B, B2, C und C2 und zeigt hinsichtlich der Phasenzusammensetzungen einige Abweichungen vom mittels Extrapolation berechneten vorläufigen Phasendiagramm (Abbildung 6). In den Proben A (nur DSC), B und C (nur Wärmebehandlung für 96 h) konnten jeweils dieselben Phasen nachgewiesen werden. Dabei handelte es sich um SiC und Li_2C_2 , welche bereits bei der Einwaage verwendet wurden, sowie um Li_7Si_3 , welches sich während der Experimente gebildet hat [216]. Dabei war es unerheblich, ob $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (Proben A und B) oder $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ (Probe C) als Ausgangsmaterial verwendet wurde. Durch die Verwendung von $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ als Ausgangsmaterial (Probe C) kann ausgeschlossen werden, dass die Bildung von Li_7Si_3 nur durch inkongruentes Schmelzen der in den Proben A und B als Ausgangsmaterial verwendeten Phase $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ zustande kommt (siehe Phasendiagramm in Abbildung 49a). Die DSC-Messkurve von Probe A (Abbildung 27a) zeigt die charakteristischen Umwandlungstemperaturen von Li_2C_2 (α/β) bei 450 °C und Li_7Si_3 bei 750 °C, für die ebenfalls vorhandene Phase SiC gibt es laut Phasendiagramm im untersuchten Temperaturbereich keine Phasenumwandlung [124-126, 128].

Die Proben B2 und C2, die im Anschluss an 96 h Wärmebehandlung zusätzlich im DSC untersucht wurden, zeigen beide in ihren DSC-Messkurven Abweichungen gegenüber der DSC-Messkurve von Probe A (keine Wärmebehandlung). In beiden Proben wurde beobachtet, dass sich das endotherme DSC-Signal, welches dem Aufschmelzen von Li_7Si_3 zugeordnet wird, im Laufe der Messung in mehrere Signale aufspaltet (Abbildung 27c, Abbildung 28a). Das deutlichste Signal ist im dritten Durchgang zu niedrigeren Temperaturen (710°C) als im ersten Durchgang (748 bzw. 740°C) verschoben. In beiden Fällen geht dieser Effekt damit einher, dass sich die Li_7Si_3 -Phase im Gegensatz zu SiC und $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ im Diffraktogramm nach der DSC-Messung nicht zweifelsfrei nachweisen lässt (schwarze Kurven in Abbildung 27d, Abbildung 28b). Dies ist eine Konsequenz der Zusammensetzungen der eingewogenen Li-Si-Phasen ($\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$). Während der Wärmebehandlung für 96 h bei 650°C bzw. 630°C bildet sich in beiden Fällen die Li_7Si_3 -Phase, welche in den Diffraktogrammen der Proben B (Abbildung 27d) und C sichtbar ist (Abbildung 28b). Diese Phase hat eine von den als Ausgangsmaterial verwendeten Li-Si-Phasen abweichende Zusammensetzung. Daher kann davon ausgegangen werden, dass weitere Li-Si-Phasen nach dem Abkühlen in den Proben vorhanden sind, jedoch aufgrund ihres geringen Volumenanteils nicht mittels Röntgendiffraktometrie detektiert werden können. Dies wiederum bedeutet, dass sich nach den Wärmebehandlungsexperimenten kein thermodynamisches Gleichgewicht in den Proben eingestellt hat, da in einem ternären System maximal vier Phasen im Gleichgewicht sein können [181]. Beim Aufheizen im DSC werden Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der höchstschmelzenden Li-Si-Phase Li_7Si_3 (750°C [92]) erreicht. Demzufolge sind alle in der Probe vorhandenen Li-Si-Phasen flüssig und die Li-Si-Schmelze hat wieder die Zusammensetzung der Ausgangsphasen ($\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$). Beim Abkühlen kommt es zunächst erneut zur Erstarrung von Li_7Si_3 . Die Bildung dieser Phase beim Abkühlen ist sowohl in Probe B als auch in Probe C durch die DSC-Kurven belegt, da beim Aufheizen im dritten Durchgang (also nach vorangegangenen mehrmaligem Abkühlen) ein Signal bei ca. 740°C zu sehen ist, welches dem Aufschmelzen von Li_7Si_3 zugeordnet werden kann. Die Abweichung vom Literaturwert [92] kommt vermutlich durch Konzentrationsschwankungen in der Li-Si-Schmelze zustande. Die vermutete Phasenbildungsreihenfolge in Probe B kann mit Hilfe des Li-Si-Phasendiagrammes in Abbildung 49a nachvollzogen werden. Nach dem Aufschmelzen aller Li-Si-Phasen (Zusammensetzung der Schmelze entspricht der der $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ -Phase) erfolgte beim Abkühlen im DSC zunächst die Umwandlung/Ausscheidung von Li_7Si_3 aus der Schmelze. Auf diese folgte die peritektische Reaktion an der Grenzfläche, die nachfolgende weitere

Umwandlung in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ lief aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit im DSC nicht vollständig ab. Die aufgrund dessen noch in der Probe vorhandene Schmelze wandelte sich bei niedrigeren Temperaturen in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si bzw. später zu LiSi um. Die in der Probe ebenfalls enthaltenen Phasen Li_2C_2 ($T_{\text{per}}=1046\text{ °C}$ [213]) und SiC ($T_{\text{per}}=2830\text{ °C}$ [126, 128]) schmelzen im untersuchten Temperaturbereich nicht auf. Ein ähnlicher Vorgang wie in Probe B lief vermutlich beim Abkühlen von Probe C während der DSC-Analyse ab, allerdings bei einer anderen Zusammensetzung der Li-Si-Schmelze, entsprechend der Ausgangsphase $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, und damit unter Bildung anderer Li-Si-Phasen bei der Erstarrung. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Li-Si-Schmelze mit den in der Probe vorliegenden Phasen Li_2C_2 und SiC bei hohen Temperaturen reagiert, was wiederum eine Änderung der Zusammensetzung der Li-Si-Schmelze und damit eine andere Phasenbildungsreihenfolge bedeuten würde. Volumenanteil und mittlere Ordnungszahl der einzelnen Li-Si-Phasen ist nach der DSC-Messung so gering, dass keine davon mittels XRD nachgewiesen werden kann und nur die Reflexe von $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ und SiC in den Diffraktogrammen sichtbar sind.

Die Proben der Zusammensetzung 2 wurden aus den Ausgangsphasen $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Li_2C_2 hergestellt. Sowohl in Probe D als auch in Probe E wurde die Bildung von Li_7Si_3 beobachtet. Diese Ergebnisse sind konsistent mit denen, die für Zusammensetzung 1 erhalten wurden. Neben der Li_7Si_3 -Phase wurde Li_2C_2 eindeutig mittels DSC und XRD nachgewiesen (Abbildung 29). Probe E enthält zudem etwas Li_2O (Abbildung 29d, graue Kurve). In Probe E2, die nach Durchführung der DSC-Messung geröntgt wurde, ist im Diffraktogramm kein Li_2O , dafür aber die Phase Li_4SiO_4 nachweisbar (Abbildung 29d, schwarze Kurve), welche sich während der DSC-Messung gebildet hat. Die Ursache für die Bildung dieser Phase ist vermutlich eine Reaktion von Li_2O mit den Si-haltigen Phasen Li_7Si_3 und SiC in der Probe während der Messung.

Für alle Proben der Zusammensetzungen 1 und 2 wurde die Bildung von Li_7Si_3 beobachtet. Des Weiteren wurden $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ und SiC mittels XRD-Messungen identifiziert. Die Existenz der Li_7Si_3 -Phase steht in direktem Gegensatz zum aus thermodynamischen Daten berechneten Phasendiagramm (Abbildung 6), das die Stabilität der $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ -Phase bei Raumtemperatur voraussagt. Aus diesem Grund wurde eine dritte Zusammensetzung untersucht, um abschließend zu klären, welche der beiden möglichen Li-Si-Phasen im Dreiphasengleichgewicht enthalten sind. Zusammensetzung 3 wurde aus diesen in Konkurrenz zueinander stehenden Li-Si-Phasen, d.h. Li_7Si_3 und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, sowie Graphit präpariert. Der

Graphit setzt sich während der Experimente nicht vollständig um und ist in den Diffraktogrammen aller Proben dieser Zusammensetzung (Proben F, F2, G) auch nach der Wärmebehandlung nachweisbar (Abbildung 30b, Abbildung 31). Während der Wärmebehandlung hat sich die Phase Li_2C_2 gebildet, welche nach 500 h Glühdauer eindeutig mittels XRD und SAED im TEM nachgewiesen wurde (Abbildung 31, Abbildung 32, Tabelle 15). Die $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ -Phase wurde in keiner dieser Proben nachgewiesen, auch nicht nach einer sehr langen Wärmebehandlungszeit von 500 h (Probe G, Abbildung 31). Stattdessen wurde Li_7Si_3 mittels XRD (Abbildung 31) und SAED (Abbildung 33) eindeutig identifiziert. Diese Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Zusammensetzungen 1 und 2. Des Weiteren wurden die Phasen Li_2O in Probe F und Li_4SiO_4 in Probe F2 identifiziert.

In keinem der hier gezeigten Experimente wurde die Bildung ternärer Phasen beobachtet. Mit Hilfe der aufgeführten Untersuchungen konnte ein Dreiphasengleichgewicht identifiziert werden, welches aus SiC , $\alpha\text{-Li}_2\text{C}_2$ und Li_7Si_3 besteht. Die Bildung der Li_7Si_3 -Phase steht im Widerspruch zur Berechnung des ternären Phasendiagrammes durch Extrapolation aus den binären Randsystemen (Abbildung 6). Diese sagen die Existenz der $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ -Phase anstelle von Li_7Si_3 voraus. Die Bildung von $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ wurde jedoch in keinem der hier aufgeführten Experimente beobachtet. Eine thermodynamische Modellierung des ternären Li-Si-C-Systems [214] wurde aufbauend auf die experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit sowie eine umfangreiche Neuberechnung des Li-Si-Systems [92] durch die Gruppe von Prof. Schmid-Fetzer an der TU Clausthal vorgenommen. Die Reproduktion des hier gezeigten Dreiphasengleichgewichtes $\text{Li}_2\text{C}_2 + \text{SiC} + \text{Li}_7\text{Si}_3$ bei 630 °C bis 650 °C mittels thermodynamischer Berechnungen mit der CALPHAD-Methode war nur durch erhebliche Modifikationen der thermodynamischen Daten in den in der Literatur dokumentierten binären Randsystemen Si-C [124, 126, 217] und Li-C [213] möglich.

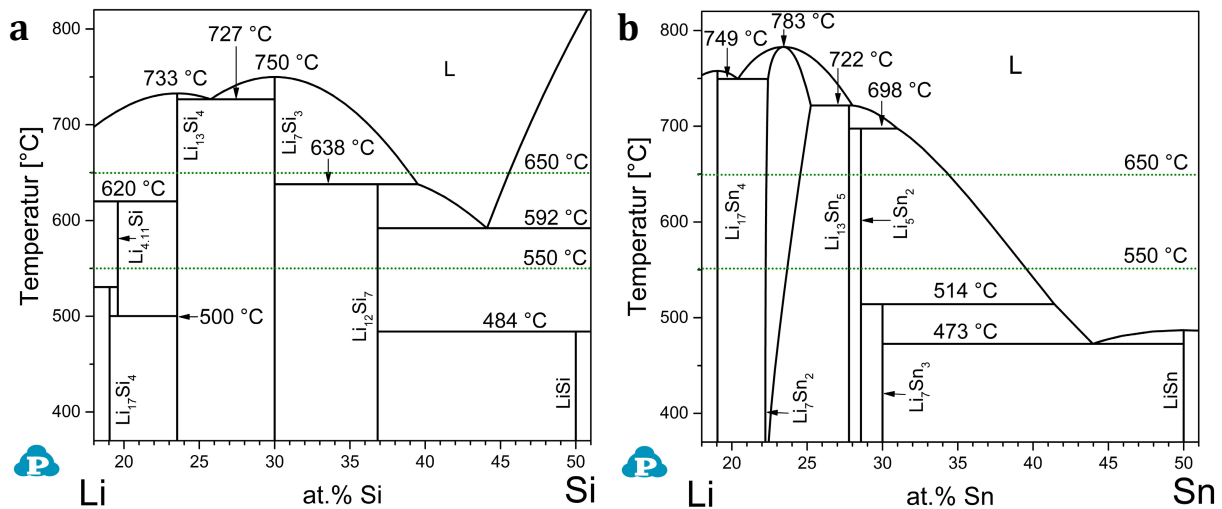


Abbildung 49: Ausschnitte aus den aktuellen binären Phasendiagrammen; mit Glühtemperaturen 550 °C und 650 °C (grüne gestrichelte Linien); a) Li-Si [92]; b) Li-Sn [100].

5.2.2 Li-Sn-Si

Im ternären System Li-Sn-Si wurde nur eine Zusammensetzung (Zusammensetzung 6) untersucht, welche mit Hilfe von Si und Li_7Sn_2 hergestellt wurde. Das durch thermodynamische Berechnungen bei 25 °C vorhergesagte Dreiphasengleichgewicht $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5 + \text{Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Li}_7\text{Si}_3$ (Abbildung 8) wurde durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente nicht bestätigt.

Nach der Wärmebehandlung kann in der XRD-Messung von Probe L nur die Phase Li_5Sn_2 zweifelsfrei identifiziert werden (Abbildung 43b, graue Kurve). Zudem sind zwei weitere Reflexe bei 22,5 ° und 25 ° sichtbar. Diese Reflexe können der Li_7Sn_3 -Phase zugeordnet werden, da diese bei den genannten Beugungswinkeln Reflexe sehr hoher Intensität verursacht. Diese Phase konnte in Probe L mittels SAED identifiziert werden (Abbildung 44b, Tabelle 15). Die DSC-Messkurve (Abbildung 43a) zeigt ein sehr ausgeprägtes Signal bei 714 °C, welche gut mit der im Li-Sn-Phasendiagramm [100] verzeichneten peritektischen Umwandlung von Li_5Sn_2 in Schmelze und $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ übereinstimmt (724 °C [100] bzw. 716 °C [102]). Diese Phase wurde auch in der XRD-Messung nach dem DSC (Abbildung 43b) nachgewiesen. Eine klare Identifizierung mittels Röntgen- oder Elektronenbeugung gelang in den Proben L und L2 nur für Li-Sn-Phasen, nicht jedoch für Li-Si-Phasen. Da bei der Probenherstellung Si verwendet wurde, muss entweder Si oder eine Li-Si-Phase vorliegen. Im ersten Durchgang der DSC-Messung ist ein schwach ausgeprägtes, irreversibles Signal bei 597 °C sichtbar (Abbildung 43a, vergrößerter Bereich). Dieses ist in guter Übereinstimmung mit dem eutektischen Aufschmelzen von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si im Li-Si-Phasendiagramm (592 °C [92], siehe

Abbildung 49a). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich während der Wärmebehandlung über 168 h bei 550 °C neben Li_5Sn_2 die $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ -Phase gebildet hat und zudem noch Si in der Probe enthalten ist. Si und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ sind in der Probe aufgrund der im Vergleich zum Li_7Sn_2 geringen Si-Einwaage nur mit einem kleinen Volumenanteil vorhanden und haben außerdem eine niedrigere Ordnungszahl als Sn. Diese Phasen sind daher in der Röntgendiffraktogramm nicht sichtbar. Diese Erkenntnis widerspricht dem in Abbildung 8 vorhergesagten Dreiphasengleichgewicht, bestehend aus $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5 + \text{Li}_7\text{Sn}_2 + \text{Li}_7\text{Si}_3$, sowie dem bei der Wärmebehandlungstemperatur von 550 °C vorausgesagten Gleichgewicht aus den festen Phasen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Li_5Sn_2 (Abbildung 50b). Die Bildung eines alternativen Gleichgewichtes aus Si, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Li_5Sn_2 bei 550 °C kann durch eine Abweichung von der Zielzusammensetzung erklärt werden, welche durch einen Li-Verlust während der Wärmebehandlung zustande kommen kann. Im DSC kommt es zum eutektischen Aufschmelzen von Si und $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und damit zur Bildung Li-haltiger Schmelze. Li_5Sn_2 nimmt beim Aufheizen Li aus der eutektischen Schmelze auf, was zur Bildung der Li-reicheren Li-Sn-Phase $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ führt, die im Diffraktogramm beobachtet wird (Abbildung 43b). Mittels Einkristallbeugung im TEM konnte in den Proben L und L2 nur die Phase Li_7Sn_3 identifiziert werden (Abbildung 44 bzw. Abbildung 46). $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Si, die aufgrund der Si-Einwaage und dem beobachteten irreversiblen Effekt in der DSC-Messung in der Probe vorliegen, wurden mittels SAED nicht nachgewiesen. Probenbereiche, in denen eine EDX-Messung ein deutliches Si-Signal aufwies, zeigten allesamt ringförmig ausgeprägte Beugungsbilder, die der Li_2O -Phase zugeordnet werden konnten (siehe Abbildung 45 bzw. Abbildung 47). Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei den TEM-Untersuchungen von Probe G im System Li-Si-C gemacht (vgl. Abbildung 35). Es hat daher eine teilweise Oxidation der Probe stattgefunden, was zu einer Umwandlung der Si-haltigen Probenbestandteile in Li_2O sowie zu einer Li-Verarmung der Li-Sn-Phasen in der Probe und damit zur Bildung von Li_7Sn_3 geführt hat.

Die Bildung ternärer Phasen wurde auch in diesem System nicht beobachtet. Die detektierten Phasen in den Proben stimmen nicht mit den durch Extrapolation aus den Randsystemen vorhergesagten Dreiphasengleichgewichten bei 25 °C und 550 °C überein. Die hochschmelzende Li_7Sn_2 -Phase hat sich in Li-Sn-Phasen mit niedrigerem Li-Gehalt umgewandelt. Dabei handelt es sich um Li_7Sn_3 und Li_5Sn_2 , welche sich wiederum beim Aufheizen im DSC in $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ umwandelt. Durch die Zugabe von Si kommt es offensichtlich während der Wärmebehandlung an der Grenzfläche Si/ Li_7Sn_2 zu lokalem Aufschmelzen, möglicherweise durch die Bildung eines Eutektikums. In der gebildeten Schmelze lösen sich die enthaltenen Fest-

phasen teilweise auf. Da außer den Li-Sn-Phasen keine weiteren Phasen zweifelsfrei mittels Röntgen- oder Elektronenbeugung (mit Ausnahme der durch Oxidation entstandenen Li_2O -Phase) identifiziert werden konnten, ist eine genaue Aussage darüber, ob sich die Probe nach der Wärmebehandlung im thermodynamischen Gleichgewicht befand, an dieser Stelle nicht möglich.

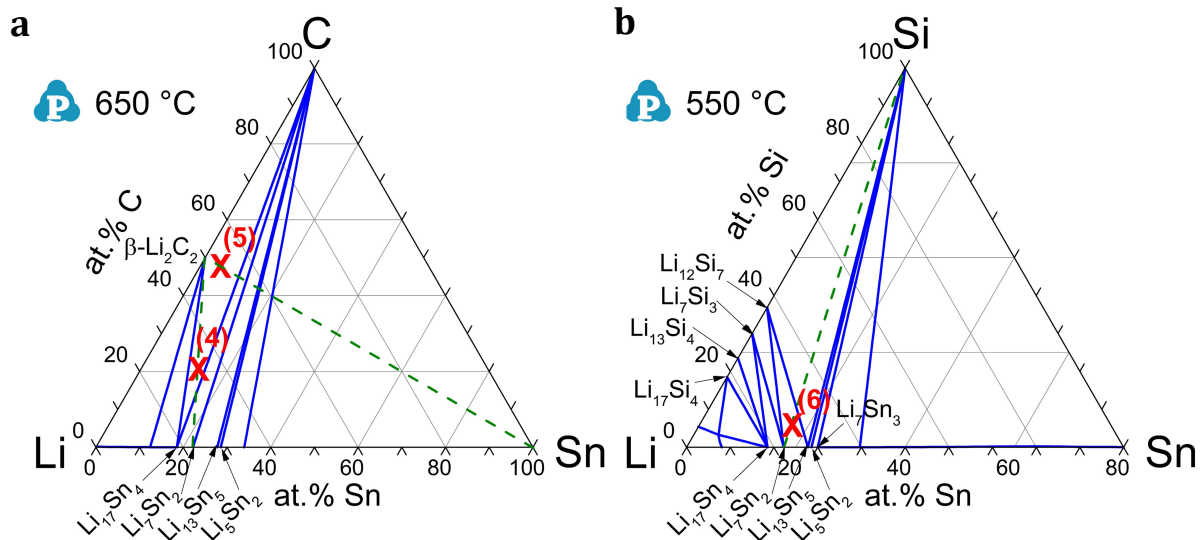


Abbildung 50: Mittels Extrapolation aus den binären Randsystemen erhaltene isotherme Schnitte der ternären Phasendiagramme bei der jeweiligen Glüh Temperatur mit den verwendeten Probenzusammensetzungen: a) Li-Sn-C, 650 °C; b) Li-Sn-Si, 550 °C.

5.2.3 Li-Sn-C

Die Ergebnisse der Untersuchungen im ternären System Li-Sn-C lassen darauf schließen, dass sich trotz langer Glühdauer kein thermodynamisches Gleichgewicht während der Experimente eingestellt hat. Es wurden zwei Zusammensetzungen untersucht (Zusammensetzungen 4 und 5), die jeweils mit Hilfe von zwei Ausgangssubstanzen eingestellt wurden. Aufgrund des im Vorfeld berechneten Phasendiagrammes wurde erwartet, dass sich bei Zusammensetzung 5 ein Dreiphasengleichgewicht aus Li_2C_2 , Graphit und $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ oder Li_7Sn_2 einstellt (Abbildung 7). Die mittels Beugungsmethoden und DSC detektierten Phasen sind für beide Zusammensetzungen nicht die vorhergesagten Phasen.

Die mit Hilfe der Ausgangsphasen Li_2C_2 und Li_7Sn_2 hergestellten Proben H und H2 (Zusammensetzung 4) weisen den XRD-Messungen zufolge (Abbildung 36) beide neben Li_2C_2 die Li-Sn-Phasen Li_7Sn_3 und LiSn auf. Die Reflexe der Li_7Sn_3 -Phase sind im Vergleich zu den anderen Phasen am deutlichsten ausgeprägt. Die Umwandlungstemperaturen von Li_7Sn_3 sowie der sich aus dieser Phase bildenden Li-Sn-Phasen Li_5Sn_2 und $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ sind in den Aufheizkurven der DSC-Messungen sichtbar (Abbildung 36a). Zusätzlich wurde mittels SAED-

Untersuchungen in Probe H Graphit identifiziert (Abbildung 39). Nach 96 h Wärmebehandlung haben sich daher Phasen gebildet, die jede für sich einen geringeren Li-Gehalt aufweisen als die Ausgangsphasen Li_7Sn_2 (Li_7Sn_3 , LiSn) und Li_2C_2 (Graphit). Dies deutet auf einen Li-Verlust in der Probe während der Wärmebehandlung hin. Der Ursprung dieses Li-Verlustes konnte mit den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht geklärt werden. Denkbar ist lokales Aufschmelzen der Ausgangsmaterialien und ein daraus resultierendes Abdampfen von Li aus der Schmelze oder eine Reaktion mit Sauerstoff. Laut dem im Vorfeld berechneten Phasendiagramm (Abbildung 50b) liegt bei der Glühtemperatur von 650 °C jedoch keine Schmelzphase vor. Die Phasen LiSn und Li_7Sn_3 sind jedoch bei dieser Temperatur nicht stabil, sondern zersetzen sich laut binärem Li-Sn-Phasendiagramm [100] bei 473 bzw. 514 °C (Abbildung 49b). Daher können sich diese Phasen nur beim Abkühlen aus zuvor vorhandener Schmelze gebildet haben. Es ist daher davon auszugehen, dass die Probe während der Wärmebehandlung bei 650 °C lokal aufgeschmolzen ist. Zudem wurden bei den SAED-Untersuchungen die Ausgangsphasen Li_2C_2 und Li_7Sn_2 (Abbildung 37 bzw. Abbildung 38) eindeutig identifiziert, was darauf hindeutet, dass sich die Probe nach der Wärmebehandlung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befand.

Bei der Untersuchung von Zusammensetzung 5 kamen Proben zum Einsatz, die aus Li_2C_2 und metallischem Sn hergestellt wurden. Probe I wurde ohne vorangehende Wärmebehandlung im DSC untersucht. Der erste Durchgang der DSC-Messung dieser Probe zeigt sehr anschaulich die Reihenfolge der Phasenbildung während des Aufheizens (Abbildung 40). Nach dem Aufschmelzen von Sn reichert sich die Sn-Schmelze nach und nach mit Li an, welches vom festen Li_2C_2 in die Schmelze abgegeben wird. Nacheinander bilden sich entsprechend dem binären Li-Sn-Phasendiagramm (Abbildung 5b) aus dieser Schmelze die Li-Sn-Phasen Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 und Li_5Sn_2 . Dies lässt sich anhand des ersten Durchgangs der DSC-Messung nachvollziehen: Die charakteristischen Umwandlungstemperaturen dieser Phasen sind in der durch endotherme Signale bei 324 °C, 471 °C, 483 °C und 510 °C sichtbar. Zudem ist die Umwandlung $\alpha/\beta\text{-Li}_2\text{C}_2$ im DSC bei 453 °C zu sehen. Mit Ausnahme der Li_2Sn_5 -Phase könne die genannten Phasen auch im XRD nach dem DSC identifiziert werden (Abbildung 40b, Tabelle 13), wobei die Reflexe der Li_7Sn_3 -Phase sehr dominant gegenüber denen der anderen Phasen ausgeprägt sind, was auf einen hohen Volumenanteil dieser Phase hindeutet. In Anbetracht der Tatsache, dass sich aus Li_2C_2 und Sn Li-Sn-Phasen gebildet haben, muss in der Probe Graphit oder eine andere Kohlenstoffmodifikation vorliegen. Graphit konnte in den XRD-Messungen der Proben dieser Zusammensetzung jedoch nicht identifiziert werden

(Abbildung 40b und d). Diese Phase wurde erst mittels SAED im TEM nachgewiesen (Probe K, Abbildung 41 sowie Tabelle 15), was darauf schließen lässt, dass diese Phase nur in einem sehr geringen Volumenanteil vorhanden ist und/oder möglicherweise feinverteilt in der Probe vorliegt. Probenbereiche, in denen Graphit zusammen mit Li_2O identifiziert wurde (Abbildung 42), weisen diese Phasenzusammensetzung dagegen vermutlich aufgrund teilweiser Oxidation von Li_2C_2 in der Probe während der Präparation oder des Transfers ins TEM auf (siehe dazu auch Abschnitt 5.2.2).

Dieselben Phasen wie in Probe I können auch im Diffraktogramm der wärmebehandelten Probe K beobachtet werden. In der zugehörigen Messung sind jedoch die Reflexe der Li_5Sn_2 -Phase deutlicher ausgeprägt als die von Li_7Sn_3 (Abbildung 40d, graue Kurve). Nach der DSC-Messung dieser Probe (Probe K2) ist, ähnlich wie bei Probe I, die Li_7Sn_3 -Phase im Diffraktogramm dominant (Abbildung 40d, schwarze Kurve). Es kann davon ausgegangen werden, dass in Probe K während des Aufheizprozesses und der Wärmebehandlungen dieselbe Phasenbildungssequenz erfolgte wie in Probe I. Das Diffraktogramm von Probe K lässt darauf schließen, dass sich bei der Glühtemperatur von 650 °C ein Gleichgewicht aus festem Li_5Sn_2 , Li_2C_2 und Sn-reicher Schmelze eingestellt hat. Die Sn-reiche Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu Li_7Sn_3 und LiSn . Beim Aufheizen im DSC kommt es zum eutektischen Aufschmelzen von LiSn und Li_7Sn_3 (Signal bei 470 °C), wobei Li_7Sn_3 nicht vollständig umgesetzt wird (vgl. Tabelle 13, Abbildung 49b). Diese Phase zersetzt sich inkongruent bei 514 °C zu Li_5Sn_2 und Schmelze. Bei 681 °C kommt es zur Umwandlung von Li_5Sn_2 in $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Schmelze in einem weiteren Peritektikum. Im dritten Durchgang der DSC-Messung ist dieses Signal zu tieferen Temperaturen verschoben (668 °C). Das Signal bei 743 °C (erster Durchgang) bzw. 756 °C (dritter Durchgang) kann dem Aufschmelzen von Li_7Sn_2 zugeordnet werden ($T_m=783$ °C). Dieser Prozess findet bei niedrigeren Temperaturen statt, weil außer der Li_7Sn_2 -Phase noch Sn-reiche Schmelze vorhanden ist. Dieses Phasengemisch wandelt sich bei den genannten Temperaturen zu Schmelze um (Passieren der Liquiduslinie). Auffällig ist, dass die Umwandlung von $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ in Schmelze und Li_7Sn_2 nicht in den DSC-Kurve zu sehen ist, was möglicherweise an einer Überlappung des Signals mit dem der Umwandlung von Li_5Sn_2 in $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und Schmelze liegt. Die Signale bei 417 °C und 587 °C konnten keiner Li-Sn- oder Li-C-Phase zugeordnet werden.

Die hier gezeigten detektierten Phasen unterscheiden sich von denen, die im aus thermodynamischen Daten berechneten Phasendiagramm vorausgesagt wurden (Abbildung 50b).

Die Berechnung sagt ein Dreiphasengleichgewicht bestehend aus Li_2C_2 , Graphit und $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ bei der Glühtemperatur von 650 °C voraus. Graphit und Li_2C_2 konnten auch mit Hilfe von DSC, XRD oder SAED in den Proben der Zusammensetzungen 4 und 5 identifiziert werden (Tabelle 15). Anstelle von $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ wurde dagegen die Bildung mehrerer Li-ärmerer Li-Sn-Phasen, allen voran Li_7Sn_3 , beobachtet. Es muss davon ausgegangen werden, dass beide Proben bei der Wärmebehandlungstemperatur von 650 °C lokal aufgeschmolzen sind und sich daher die Li-armen Li-Sn-Phasen Li_7Sn_3 und Li_5Sn_2 während des Abkühlens der Probe gebildet haben. Dies kann wiederum, ähnlich wie im System Li-Sn-Si, durch die Bildung von Schmelze an der Grenzfläche zwischen Li_7Sn_2 und dem zugegebenen dritten Element, in diesem Falle C, sowie anschließendem Auflösen von festen Li_7Sn_2 in der Schmelzphase begründet werden. Das durch Berechnung vorausgesagte Festphasengleichgewicht hat sich nicht eingestellt. Da für die Zusammensetzungen 4 und 5 bei den hier gezeigten Untersuchungen jeweils fünf verschiedene Phasen mittels XRD und SAED detektiert wurden, kann nicht davon ausgegangen werden, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht in den Proben eingestellt hat. In einem ternären System können maximal vier Phasen miteinander im Gleichgewicht sein [181]. Daher lassen sich aus den hier aufgeführten Ergebnissen keine Aussagen darüber treffen, welche Phasen bei den untersuchten Zusammensetzungen im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen und daher im ternären Phasendiagramm verzeichnet sein müssen.

Die hier vorgestellten Untersuchungen liefern einen Einblick in die Phasenbildungsprozesse und Phasengleichgewichte in den ternären Systemen Li-Si-C, Li-Sn-Si und Li-Sn-C. Mittels Wärmebehandlungen und anschließender thermischer Analyse und/oder mikroskopischer konnten Phasenumwandlungen in diesen Systemen beobachtet werden. Auf diese Weise konnte im System Li-Si-C ein Dreiphasengleichgewicht, bestehend aus Li_7Si_3 , Li_2C_2 und SiC identifiziert werden. In den Systemen Li-Sn-C und Li-Sn-Si konnte dagegen kein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt werden. In beiden Systemen wandelt sich die Li_7Sn_2 -Phase bei Wärmebehandlung unterhalb ihres eigentlichen Schmelzpunktes um, was in der Bildung Li-ärmerer Li-Sn-Phasen resultiert. Dieser Effekt sollte in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden. Die Bildung ternärer Phasen wurde in keinem der hier untersuchten Systeme beobachtet.

6 Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Phasenbildung in Subsystemen des quaternären Systems Li-Sn-Si-C untersucht. Dabei lagen die Schwerpunkte einerseits auf den bereits in Li-Ionen-Akkus als Anodenmaterial zum Einsatz kommenden Li-Graphit-Interkalationsphasen (Li-GICs) und andererseits auf der Untersuchung von ternären Systemen, welche bis dahin nicht in Bezug auf Phasengleichgewichte beschrieben worden waren.

Erstmals wurden Gefügebilder mit Röntgendiffraktogrammen zur Charakterisierung von Li-GICs mit verschiedenen Li-Gehalten kombiniert. Es wurde gezeigt, dass sich während der Interkalation und Deinterkalation von Li in Graphit unterschiedliche intermediate stages beim Übergang von LiC_{12} zu LiC_6 bzw. umgekehrt bilden. Die Interkalation und Deinterkalation von Li in Graphit laufen daher nicht symmetrisch ab. Zudem konnte mittels der Gefügebilder und Analyse der Gitterparameter nachgewiesen werden, dass die LiC_{12} -Phase einen variablen Li-Gehalt aufweisen kann und keine stöchiometrische Phase ist. Eine kontinuierliche Veränderung des Gitterparameters geht mit einer schrittweisen Farbänderung dieser Phase im Gefügebild einher. Die LiC_6 -Phase kann im Gefüge klar von LiC_{12} /stage 2 unterschieden werden.

Untersuchungen zur thermodynamischen Stabilität im System Li-C zeigen eindeutig, dass LiC_6 und andere Li-GICs im Gegensatz zur Li_2C_2 -Phase keine thermodynamisch stabilen Phasen sind. Zudem wurden Anhaltspunkte dafür gefunden, dass Graphit eine Löslichkeit für Li bei Temperaturen bis zu 550 °C aufweist.

Die bis dahin komplett unbeschriebenen ternären Systeme Li-Si-C, Li-Sn-Si und Li-Sn-C wurden erstmals hinsichtlich ihrer Phasengleichgewichte untersucht. Für die Untersuchungen kamen binäre Vorlegierungen zum Einsatz, um die gewünschte Probenzusammensetzung präzise einzustellen. Dabei wurde im System Li-Si-C ein Dreiphasengleichgewicht bestehend aus SiC, Li_2C_2 und Li_7Si_3 nachgewiesen. Die Bildung der Li_7Si_3 -Phase wurde in jedem Versuch beobachtet, unabhängig von den als Startmaterialien verwendeten Li-Si-Legierungen. Die so gewonnenen Erkenntnisse über Phasenstabilitäten und Phasengleichgewichte bildeten die Basis für die Ermittlung der Phasendiagramme dieses Systems und seiner Subsysteme.

Die Untersuchungen in den Systemen Li-Sn-C und Li-Sn-Si gaben einen ersten Einblick in die Phasenbildungsprozesse in diesen Systemen. In beiden wurde die Umwandlung der

hochschmelzenden Li_7Sn_2 -Phase in Li-ärmere Li-Sn-Phasen beobachtet. Die beobachteten Phasenumwandlungen konnten allesamt auf Phasenumwandlungen aus den binären Randsystemen zurückgeführt werden. Für die exakte Bestimmung dieser Phasendiagramme sind weitere Experimente notwendig. In keinem der untersuchten ternären Systeme wurden ternäre Phasen identifiziert.

Literaturverzeichnis

- [1] R.A. Huggins; *Advanced Batteries - Materials Science Aspects*, 1st Edition, Springer US, New York, 2008.
- [2] B. Scrosati, J. Garche; "Lithium batteries: Status, prospects and future" *Journal of Power Sources* 195 (2010), 2419-2430.
- [3] J.M. Tarascon, M. Armand; "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries" *Nature* 414 (2001), 359-367.
- [4] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak; "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries" *Advanced Materials* 10 (1998), 725-763.
- [5] R. Yazami, P. Touzain; "A Reversible Graphite Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators" *Journal of Power Sources* 9 (1983), 365-371.
- [6] S. Flandrois, B. Simon; "Carbon Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries" *Carbon* 37 (1999), 165-180.
- [7] R. Juza, V. Wehle; "Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindungen" *Naturwissenschaften* 52 (1965), 560-&.
- [8] D. Guerard, A. Herold; "Intercalation of Lithium into Graphite and other Carbons" *Carbon* 13 (1975), 337-345.
- [9] A. Herold; "Recherches sur les composes d'insertion du graphite" *Bulletin De La Societe Chimique De France* 187 (1955), 999-1012.
- [10] N. Kambe, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. Basu, A.R. McGhie, J.E. Fischer; "Intercalate Ordering in 1st Stage Graphite-Lithium" *Materials Science and Engineering* 40 (1979), 1-4.
- [11] D. Billaud, E. McRae, A. Herold; "Synthesis and Electrical Resistivity of Lithium-Pyrographite Intercalation Compounds (Stage-I, Stage-II and Stage-III)" *Materials Research Bulletin* 14 (1979), 857-864.
- [12] R. Janot, D. Guerard; "Ball-Milling in Liquid Media - Applications to the Preparation of Anodic Materials for Lithium-Ion Batteries" *Progress in Materials Science* 50 (2005), 1-92.
- [13] S. Konar, U. Häusserman, G. Svensson; "Intercalation Compounds from LiH and Graphite: Relative Stability of Metastable Stages and Thermodynamic Stability of Dilute Stage Id" *Chemistry of Materials* 27 (2015), 2566-2575.
- [14] J.R. Dahn; "Phase-Diagram of Li_xC_6 " *Physical Review B* 44 (1991), 9170-9177.
- [15] J.R. Dahn, R. Fong, M.J. Spoon; "Suppression of Staging in Lithium-Intercalated Carbon by Disorder in the Host" *Physical Review B* 42 (1990), 6424-6432.
- [16] J.S. Filhol, C. Combelles, R. Yazami, M.L. Doublet; "Phase Diagrams for Systems with Low Free Energy Variation: A Coupled Theory/Experiments Method Applied to Li-Graphite" *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), 3982-3988.
- [17] D. Billaud, E. McRae, J.F. Mareche, A. Herold; "New Results Concerning the Lithium-Pyrographite System" *Synthetic Metals* 3 (1981), 21-26.
- [18] K.C. Woo, W.A. Kamitakahara, D.P. Divincenzo, D.S. Robinson, H. Mertwoy, J.W.

- Milliken, J.E. Fischer; "Effect of In-Plane Density on the Structural and Elastic Properties of Graphite-Intercalation Compounds" *Physical Review Letters* 50 (1983), 182-185.
- [19] D.P. Divincenzo, C.D. Fuerst, J.E. Fischer; "(P,T) Phase Boundary in Li-Intercalated Graphite: Theory and Experiment" *Physical Review B* 29 (1984), 1115-1117.
- [20] D. Billaud, F. Henry, P. Willmann; "Electrochemical Intercalation of Lithium into Carbon Materials" *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* 244 (1994), A159-A164.
- [21] Y. Guo, R.B. Smith, Z. Yu, D.K. Efetov, J. Wang, P. Kim, M.Z. Bazant, L.E. Brus; "Li Intercalation into Graphite: Direct Optical Imaging and Cahn–Hilliard Reaction Dynamics" *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (2016), 2151-2156.
- [22] S.J. Harris, A. Timmons, D.R. Baker, C. Monroe; "Direct In Situ Measurements of Li Transport in Li-Ion Battery Negative Electrodes" *Chemical Physics Letters* 485 (2010), 265-274.
- [23] R. Yazami, D. Guerard; "Some Aspects on the Preparation, Structure and Physical and Electrochemical Properties of Li_xC_6 " *Journal of Power Sources* 43 (1993), 39-46.
- [24] D. Billaud, F.X. Henry, M. Lelaurain, P. Willmann; "Revisited Structures of Dense and Dilute Stage II Lithium-Graphite Intercalation Compounds" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57 (1996), 775-781.
- [25] K.C. Woo, H. Mertwoy, J.E. Fischer, W.A. Kamitakahara, D.S. Robinson; "Experimental Phase-Diagram of Lithium-Intercalated Graphite" *Physical Review B* 27 (1983), 7831-7834.
- [26] D.P. DiVincenzo, T.C. Koch; "Theoretical phase diagram for Li-intercalated graphite" *Physical Review B* 30 (1984), 7092-7096.
- [27] D. Billaud, F.X. Henry; "Structural Studies of the Stage III Lithium-Graphite Intercalation Compound" *Solid State Communications* 124 (2002), 299-304.
- [28] X.-L. Wang, K. An, L. Cai, Z. Feng, S.E. Nagler, C. Daniel, K.J. Rhodes, A.D. Stoica, H.D. Skorpenske, C. Liang, W. Zhang, J. Kim, Y. Qi, S.J. Harris; "Visualizing the Chemistry and Structure Dynamics in Lithium-Ion Batteries by In-Situ Neutron Diffraction" *Scientific Reports* 2 (2012),
- [29] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai; "Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell" *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993), 2490-2498.
- [30] M.D. Levi, C. Wang, E. Markevich, D. Aurbach, Z. Chvoj; "Noteworthy Electroanalytical Features of the Stage 4 to Stage 3 Phase Transition in Lithiated Graphite" *Journal of Solid State Electrochemistry* 8 (2003), 40-43.
- [31] A. Senyshyn, O. Dolotko, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Fuess, H. Ehrenberg; "Lithium Intercalation into Graphitic Carbons Revisited: Experimental Evidence for Twisted Bilayer Behavior" *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013), A3198-A3205.
- [32] O. Dolotko, A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Ehrenberg; "Understanding Structural Changes in NMC Li-Ion Cells by In Situ Neutron Diffraction"

- Journal of Power Sources* 255 (2014), 197-203.
- [33] B. Vadlamani, K. An, M. Jagannathan, K.S.R. Chandran; "An In-Situ Electrochemical Cell for Neutron Diffraction Studies of Phase Transitions in Small Volume Electrodes of Li-Ion Batteries" *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014), A1731-A1741.
 - [34] J.E. Fischer, C.D. Fuerst, K.C. Woo; "Staging Transitions in Intercalated Graphite" *Synthetic Metals* 7 (1983), 1-12.
 - [35] P. Pfluger, V. Geiser, S. Stolz, H.J. Guntherodt; "Aspects of Alkali Metal Intercalation and Deintercalation in Highly Oriented Pyrolytic Graphites" *Synthetic Metals* 3 (1981), 27-39.
 - [36] M. Zanini, S. Basu, J.E. Fischer; "Alternate Synthesis and Reflectivity of Stage 1 Lithium-Graphite Intercalation Compound" *Carbon* 16 (1977), 211-212.
 - [37] S. Basu, C. Zeller, P.J. Flanders, C.D. Fuerst, W.D. Johnson, J.E. Fischer; "Synthesis and Properties of Lithium-Graphite Intercalation Compounds" *Materials Science and Engineering* 38 (1979), 275-283.
 - [38] Y. Reynier, R. Yazami, B. Fultz; "XRD Evidence of Macroscopic Composition Inhomogeneities in the Graphite-Lithium Electrode" *Journal of Power Sources* 165 (2007), 616-619.
 - [39] R. Yazami, Y. Reynier; "Thermodynamics and Crystal Structure Anomalies in Lithium-Intercalated Graphite" *Journal of Power Sources* 153 (2006), 312-318.
 - [40] N. Sharma, V.K. Peterson, M.M. Elcombe, M. Avdeev, A.J. Studer, N. Blagojevic, R. Yusoff, N. Kamarulzaman; "Structural Changes in a Commercial Lithium-Ion Battery During Electrochemical Cycling: An In Situ Neutron Diffraction Study" *Journal of Power Sources* 195 (2010), 8258-8266.
 - [41] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, O. Dolotko, M. Hofmann, T. Pirling, H. Ehrenberg; "Spatially Resolved In Operando Neutron Scattering Studies on Li-Ion Batteries" *Journal of Power Sources* 245 (2014), 678-683.
 - [42] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, T. Pirling, H. Ehrenberg; "'In-Operando' Neutron Scattering Studies on Li-Ion Batteries" *Journal of Power Sources* 203 (2012), 126-129.
 - [43] C.-W. Hu, N. Sharma, C.-Y. Chiang, H.-C. Su, V.K. Peterson, H.-W. Hsieh, Y.-F. Lin, W.-C. Chou, B.-Y. Shew, C.-H. Lee; "Real-Time Investigation of the Structural Evolution of Electrodes in a Commercial Lithium-Ion Battery Containing a V-Added LiFePO₄ Cathode Using In-Situ Neutron Powder Diffraction" *Journal of Power Sources* 244 (2013), 158-163.
 - [44] H. He, B. Liu, A. Abouimrane, Y. Ren, Y. Liu, Q. Liu, Z.-S. Chao; "Dynamic Lithium Intercalation/Deintercalation in 18650 Lithium Ion Battery by Time-Resolved High Energy Synchrotron X-Ray Diffraction" *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015), A2195-A2200.
 - [45] H. He, C. Huang, C.-W. Luo, J.-J. Liu, Z.-S. Chao; "Dynamic Study of Li Intercalation Into Graphite by In Situ High Energy Synchrotron XRD" *Electrochimica Acta* 92 (2013), 148-152.
 - [46] J. Yang, S. Muhammad, M.R. Jo, H. Kim, K. Song, D.A. Agyeman, Y.-I. Kim, W.-S. Yoon, Y.-M. Kang; "In Situ Analyses for Ion Storage Materials" *Chemical Society Reviews* 45

- (2016), 5717-5770.
- [47] F. Chevalier, F. Poli, B. Montigny, M. Letellier; "In Situ ^7Li Nuclear Magnetic Resonance Observation of the Electrochemical Intercalation of Lithium in Graphite: Second Cycle Analysis" *Carbon* 61 (2013), 140-153.
- [48] S. Taminato, M. Yonemura, S. Shiotani, T. Kamiyama, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, K. Mori, T. Fukunaga, Y. Onodera, T. Naka, M. Morishima, Y. Ukyo, D.S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno; "Real-Time Observations of Lithium Battery Reactions - Operando Neutron Diffraction Analysis During Practical Operation" *Scientific Reports* 6 (2016),
- [49] N.S. Nazer, V.A. Yartys, T. Azib, M. Latroche, F. Cuevas, S. Forseth, P.J.S. Vie, R.V. Denys, M.H. Sørby, B.C. Hauback, L. Arnberg, P.F. Henry; "In Operando Neutron Diffraction Study of a Commercial Graphite/(Ni, Mn, Co) Oxide-Based Multi-Component Lithium Ion Battery" *Journal of Power Sources* 326 (2016), 93-103.
- [50] I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, C.W. Hu, C.H. Lee, T.Y. Chen, S. Deleg, D.A. Balagurov; "Structural Evolution in LiFePO_4 -Based Battery Materials: In-Situ and Ex-Situ Time-of-Flight Neutron Diffraction Study" *Journal of Power Sources* 258 (2014), 356-364.
- [51] Y.S. Kim, S.K. Jeong; "Raman Spectroscopy for Understanding of Lithium Intercalation into Graphite in Propylene Carbonated-Based Solutions" *Journal of Spectroscopy* (2015), 5.
- [52] N. Sharma, V.K. Peterson; "Current-Dependent Electrode Lattice Fluctuations and Anode Phase Evolution in a Lithium-Ion Battery Investigated by In Situ Neutron Diffraction" *Electrochimica Acta* 101 (2013), 79-85.
- [53] A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, O. Dolotko, H. Ehrenberg; "Low-Temperature Performance of Li-Ion Batteries: The Behavior of Lithiated Graphite" *Journal of Power Sources* 282 (2015), 235-240.
- [54] N.A. Cañas, P. Einsiedel, O.T. Freitag, C. Heim, M. Steinhauer, D.-W. Park, K.A. Friedrich; "Operando X-Ray Diffraction During Battery Cycling at Elevated Temperatures: A Quantitative Analysis of Lithium-Graphite Intercalation Compounds" *Carbon* 116 (2017), 255-263.
- [55] C. Hamann, W. Vielstich; *Elektrochemie*, 4th Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [56] R.A. Huggins; "Lithium Alloy Negative Electrodes" *Journal of Power Sources* 81 (1999), 13-19.
- [57] R.A. Huggins; "Lithium Alloy Negative Electrodes Formed from Convertible Oxides" *Solid State Ionics* 113-115 (1998), 57-67.
- [58] A. Anani, R.A. Huggins; "Multinary Alloy Electrodes for Solid-State Batteries .1. A Phase-Diagram Approach for the Selection and Storage Properties Determination of Candidate Electrode Materials" *Journal of Power Sources* 38 (1992), 351-362.
- [59] C. Wagner; "Investigations on Silver Sulfide" *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953), 1819-1827.
- [60] W. Weppner, R.A. Huggins; "Thermodynamic Properties of Intermetallic Systems Lithium-Antimony and Lithium-Bismuth" *Journal of the Electrochemical Society* 125 (1978), 7-14.
- [61] C.J. Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins, W. Weppner; "Thermodynamic and Mass-

- Transport Properties of "LiAl" *Journal of the Electrochemical Society* 126 (1979), 2258-2266.
- [62] C.J. Wen, R.A. Huggins; "Chemical Diffusion in Intermediate Phases in the Lithium-Silicon System" *Journal of Solid State Chemistry* 37 (1981), 271-278.
- [63] R.A. Sharma, R.N. Seefurth; "Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System" *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976), 1763-1768.
- [64] C.J. Wen, R.A. Huggins; "Thermodynamic Study of the Lithium-Tin System" *Journal of the Electrochemical Society* 128 (1981), 1181-1187.
- [65] A.J. McAlister; "The Al-Li (Aluminum-Lithium) System" *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 3 (1982), 177-183.
- [66] A.A. Anani, S. Crouchbaker, R.A. Huggins; "Investigation of a Ternary Lithium Alloy Mixed-Conducting Matrix Electrode at Ambient Temperature" *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988), 2103-2105.
- [67] D. Kevorkov, J. Grobner, R. Schmid-Fetzer; "The Al-Li-Si system 1. A New Structure Type $\text{Li}_8\text{Al}_3\text{Si}_5$ and the Ternary Solid-State Phase Equilibria" *Journal of Solid State Chemistry* 156 (2001), 500-505.
- [68] D. Li, S. Fürtauer, H. Flandorfer, D.M. Cupid; "Thermodynamic Assessment of the Cu-Li System and Prediction of Enthalpy of Mixing of Cu-Li-Sn Liquid Alloys" *Calphad* 53 (2016), 105-115.
- [69] S. Fürtauer, H. Flandorfer; "The Cu-Li-Sn Phase Diagram: Isothermal Sections" *Journal of Alloys and Compounds* 682 (2016), 713-722.
- [70] J. Sangster; "C-Li (Carbon-Lithium) System" *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 28 (2007), 561-570.
- [71] S.A. Safran; "Phase-Diagrams for Staged Intercalation Compounds" *Physical Review Letters* 44 (1980), 937-940.
- [72] V.V. Avdeev, A.P. Savchenkova, L.A. Monyakina, I.V. Nikolskaya, A.V. Khvostov; "Intercalation Reactions and Carbide Formation in Graphite-Lithium System" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57 (1996), 947-949.
- [73] Y. Reynier, R. Yazami, B. Fultz; "The Entropy and Enthalpy of Lithium Intercalation into Graphite" *Journal of Power Sources* 119 (2003), 850-855.
- [74] A.M. Andersson, K. Edstrom, J.O. Thomas; "Characterisation of the Ambient and Elevated Temperature Performance of a Graphite Electrode" *Journal of Power Sources* 81 (1999), 8-12.
- [75] A. Herold, D. Billaud, D. Guerard, P. Lagrange, M. Elmakrini; "Intercalation of Metals and Alloys into Graphite" *Physica B & C* 105 (1981), 253-260.
- [76] R. Csuk, B.I. Gläunzer, A. Fürstner; in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 28 (Eds. F.G.A. Stone, W. Robert), Academic Press, 1988, 85-137.
- [77] M.N. Obrovac, L. Christensen, D.B. Le, J.R. Dahn; "Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes" *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007), A849-A855.
- [78] D. Henriques, V. Motalov, L. Bencze, S. Fürtauer, T. Markus; "Experimental Thermodynamics of the Li-Sn System by Knudsen Effusion Mass Spectrometry" *Journal of Alloys and Compounds* 585 (2014), 299-306.

- [79] A.D.W. Todd, P.P. Ferguson, M.D. Fleischauer, J.R. Dahn; "Tin-Based Materials as Negative Electrodes for Li-Ion Batteries: Combinatorial Approaches and Mechanical Methods" *International Journal of Energy Research* 34 (2010), 535-555.
- [80] M. Zeilinger, D. Benson, U. Haussermann, T.F. Fassler; "Single Crystal Growth and Thermodynamic Stability of $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ " *Chemistry of Materials* 25 (2013), 1960-1967.
- [81] C. Liang, M. Gao, H. Pan, Y. Liu, M. Yan; "Lithium Alloys and Metal Oxides as High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries" *Journal of Alloys and Compounds* 575 (2013), 246-256.
- [82] C. Van der Marel, G.J.B. Vinke, W. Van der Lugt; "The Phase-Diagram of the System Lithium-Silicon" *Solid State Communications* 54 (1985), 917-919.
- [83] H. Okamoto; "The Li-Si (Lithium-Silicon) System" *Journal of Phase Equilibria* 11 (1990), 306-312.
- [84] R. Nesper, H.G. Vonschnering; " $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, a Zintl Phase as well as a Hume-Rothery Phase" *Journal of Solid State Chemistry* 70 (1987), 48-57.
- [85] V.L. Chevrier, J.W. Zwanziger, J.R. Dahn; "First Principles Study of Li-Si Crystalline Phases: Charge Transfer, Electronic Structure, and Lattice Vibrations" *Journal of Alloys and Compounds* 496 (2010), 25-36.
- [86] M.H. Braga, L.F. Malheiros, I. Ansara; "Thermodynamic Assessment of the Li-Si System" *Journal of Phase Equilibria* 16 (1995), 324-330.
- [87] H. Okamoto; "Li-Si (Lithium-Silicon)" *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 30 (2009), 118-119.
- [88] M. Zeilinger, I.M. Kurylyshyn, U. Haussermann, T.F. Fassler; "Revision of the Li-Si Phase Diagram: Discovery and Single-Crystal X-ray Structure Determination of the High-Temperature Phase $\text{Li}_{4.11}\text{Si}$ " *Chemistry of Materials* 25 (2013), 4623-4632.
- [89] D. Thomas; "Thermodynamische und kinetische Untersuchungen im System Lithium-Silicium", Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2015.
- [90] D. Thomas, M. Zeilinger, D. Gruner, R. Huttli, J. Seidel, A.U.B. Wolter, T.F. Fassler, F. Mertens; "The Heat Capacity and Entropy of the Lithium Silicides $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{16.42}\text{Si}_4$ in the Temperature Range from (2 to 873) K" *Journal of Chemical Thermodynamics* 85 (2015), 178-190.
- [91] M.H. Braga, A. Dębski, W. Gąsior; "Li-Si Phase Diagram: Enthalpy of Mixing, Thermodynamic Stability, and Coherent Assessment" *Journal of Alloys and Compounds* 616 (2014), 581-593.
- [92] S.-M. Liang, F. Taubert, A. Kozlov, J. Seidel, F. Mertens, R. Schmid-Fetzer; "Thermodynamics of Li-Si and Li-Si-H Phase Diagrams Applied to Hydrogen Absorption and Li-Ion Batteries" *Intermetallics* 81 (2017), 32-46.
- [93] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl; " LiSi , a Unique Zintl Phase - Although Stable, it Long Evaded Synthesis" *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 34 (1997), 773-784.
- [94] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl; "High-Pressure Synthesis of LiSi : Three-Dimensional Network of Three-Bonded Si-Ions" *Angewandte Chemie-International Edition in English* 32 (1993), 1442-1444.
- [95] L.A. Stearns, J. Gryko, J. Diefenbacher, G.K. Ramachandran, P.F. McMillan; "Lithium

- Monosilicide (LiSi), a Low-Dimensional Silicon-Based Material Prepared by High Pressure Synthesis: NMR and Vibrational Spectroscopy and Electrical Properties Characterization" *Journal of Solid State Chemistry* 173 (2003), 251-258.
- [96] W.S. Tang, J.N. Chotard, R. Janot; "Synthesis of Single-Phase LiSi by Ball-Milling: Electrochemical Behavior and Hydrogenation Properties" *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013), A1232-A1240.
- [97] T.D. Hatchard, J.R. Dahn; "In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon" *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), A838-A842.
- [98] M.N. Obrovac, L. Christensen; "Structural Changes in Silicon Anodes During Lithium Insertion/Extraction" *Electrochemical and Solid State Letters* 7 (2004), A93-A96.
- [99] P.S. Wang, A. Kozlov, D. Thomas, F. Mertens, R. Schmid-Fetzer; "Thermodynamic Analysis of the Li-Si Phase Equilibria from 0 K to Liquidus Temperatures" *Intermetallics* 42 (2013), 137-145.
- [100] D. Li, S. Fürtauer, H. Flandorfer, D.M. Cupid; "Thermodynamic Assessment and Experimental Investigation of the Li-Sn System" *Calphad* 47 (2014), 181-195.
- [101] H. Okamoto; "Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: B-Fe, Cr-Zr, Fe-Np, Fe-W, Fe-Zn, Ge-Ni, La-Sn, La-Ti, La-Zr, Li-Sn, Mn-S, and Nb-Re" *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 37 (2016), 621-634.
- [102] J. Sangster, C.W. Bale; "The Li-Sn (Lithium-Tin) System" *Journal of Phase Equilibria* 19 (1998), 70-75.
- [103] J.R. Dahn, I.A. Courtney, O. Mao; "Short-range Sn Ordering and Crystal Structure of Li_{4.4}Sn Prepared by Ambient Temperature Electrochemical Methods" *Solid State Ionics* 111 (1998), 289-294.
- [104] J. Wang, J. Han, I.-H. Jung, D. Bairos, P. Chartrand; "Thermodynamic Optimizations on the Binary Li-Sn System and Ternary Mg-Sn-Li System" *Calphad* 47 (2014), 100-113.
- [105] W. Gasior, Z. Moser, W. Zakulski; "Thermodynamic Studies and the Phase diagram of the Li-Sn System" *Journal of Non-Crystalline Solids* 205 (1996), 379-382.
- [106] H. Giel, D. Henriques, T. Markus; "Investigations of the Li₈Sn₃ Phase in the Binary Li-Sn System Using an Improved Coulometric-Titration Setup" *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), A907-A911.
- [107] C.J. Wen, R.A. Huggins; "Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-tin system" *Journal of Solid State Chemistry* 35 (1980), 376-384.
- [108] M. Zeilinger, T.F. Fassler; "Revision of the Li₁₃Si₄ Structure" *Acta Crystallographica Section E* 69 (2013), i81-i82.
- [109] H.G. von Schnering, R. Nesper, K.F. Tebbe, J. Curda; "Struktur und Eigenschaften von Li₁₄Si₆(Li_{2.33}Si), der der violetten Phase im System Lithium-Silicium" *Zeitschrift Fur Metallkunde* 71 (1980), 357-363.
- [110] H. Wu, M.R. Hartman, T.J. Udovic, J.J. Rush, W. Zhou, R.C. Bowman, J.J. Vajo; "Structure of the Novel Ternary Hydrides Li₄Tt₂D (Tt = Si and Ge)" *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 63 (2007), 63-68.
- [111] C. Lupu, J.-G. Mao, J.W. Rabalais, A.M. Guloy, J.W. Richardson; "X-ray and Neutron Diffraction Studies on "Li_{4.4}Sn"" *Inorganic Chemistry* 42 (2003), 3765-3771.

- [112] U. Frank, W. Muller, H. Schafer; "Die Kristallstruktur der Phase Li_7Sn_2 " *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* 30 (1975), 6-9.
- [113] U. Frank, W. Muller; "Darstellung und Struktur der Phase $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ und die strukturelle Verwandtschaft der Phasen in den Systemen Li-Sn und Li-Pb" *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* 30 (1975), 316-322.
- [114] U. Frank, W. Muller, H. Schafer; "Die Struktur der Phase Li_5Sn_2 " *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* 30 (1975), 1-5.
- [115] W. Muller; "Darstellung und Struktur der Phase Li_7Sn_3 " *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* 29 (1974), 304-307.
- [116] W. Muller, H. Schafer; "Die Kristallstruktur der Phase LiSn " *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* 28 (1973), 246-248.
- [117] D.A. Hansen, L.J. Chang; "Crystal Structure of Li_2Sn_5 " *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 25 (1969), 2392-2395.
- [118] L. Oden, N. Gokcen; "Sn-C and Al-Sn-C Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of C in the Alloys: 1550 °C to 2300 °C" *Metallurgical and Materials Transactions B* 24 (1993), 53-58.
- [119] H.L. Lukas; in *COST507: Thermochemical database for light metal alloys Volume 2: Definition of thermodynamical and thermophysical properties to provide a database for the development of new light alloys*, Vol. 2 (Eds. I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand), European Commission, Luxembourg, 1998, 264-265.
- [120] M.H.G. Jacobs, P.J. Spencer; "A Thermodynamic Evaluation of the System Si-Sn" *Calphad* 20 (1996), 89-91.
- [121] I.-H. Jung, D.-H. Kang, W.-J. Park, N.J. Kim, S. Ahn; "Thermodynamic Modeling of the Mg-Si-Sn System" *Calphad* 31 (2007), 192-200.
- [122] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle; *Keramik*, 7nd Edition, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2006.
- [123] F. Bechstedt, P. Kackell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, J. Furthmuller; "Polytypism and Properties of Silicon Carbide" *Physica Status Solidi B-Basic Research* 202 (1997), 35-62.
- [124] M.K. Paek, J.J. Pak, Y.B. Kang; "Phase Equilibria and Thermodynamics of Mn-C, Mn-Si, Si-C Binary Systems and Mn-Si-C Ternary System by Critical Evaluation, Combined with Experiment and Thermodynamic Modeling" *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 46 (2014), 92-102.
- [125] S. Kawanishi, T. Yoshikawa, T. Tanaka; "Equilibrium Phase Relationship Between SiC and a Liquid Phase in the Fe-Si-C System at 1523-1723 K" *Materials Transactions* 50 (2009), 806-813.
- [126] J. Grobner, H.L. Lukas, F. Aldinger; "Thermodynamic Calculation of the Ternary System Al-Si-C" *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 20 (1996), 247-254.
- [127] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian; "The C-Si (Carbon-Silicon) System" *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5 (1984), 486-489.
- [128] H. Kleykamp, G. Schumacher; "The Constitution of the Silicon-Carbon System" *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 97 (1993), 799-804.

- [129] M. Zhang, T. Zhang, Y. Ma, Y. Chen; "Latest Development of Nanostructured Si/C Materials for Lithium Anode Studies and Applications" *Energy Storage Materials* 4 (2016), 1-14.
- [130] M.L. Terranova, S. Orlanducci, E. Tamburri, V. Guglielmotti, M. Rossi; "Si/C Hybrid Nanostructures for Li-Ion Anodes: An Overview" *Journal of Power Sources* 246 (2014), 167-177.
- [131] C.S. Wang, G.T. Wu, X.B. Zhang, Z.F. Qi, W.Z. Li; "Lithium Insertion in Carbon-Silicon Composite Materials Produced by Mechanical Milling" *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998), 2751-2758.
- [132] M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novak, F.M. Petrat; "A New Type of Nano-Sized Silicon/Carbon Composite Electrode for Reversible Lithium Insertion" *Chemical Communications* (2005), 1566-1568.
- [133] M. Yoshio, S. Kugino, N. Dimov; "Electrochemical Behaviors of Silicon Based Anode Material" *Journal of Power Sources* 153 (2006), 375-379.
- [134] S.-H. Ng, J. Wang, D. Wexler, K. Konstantinov, Z.-P. Guo, H.-K. Liu; "Highly Reversible Lithium Storage in Spheroidal Carbon-Coated Silicon Nanocomposites as Anodes for Lithium-Ion Batteries" *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006), 6896-6899.
- [135] J.Y. Eom, H.S. Kwon; "Preparation of Single-Walled Carbon Nanotube/Silicon Composites and Their Lithium Storage Properties" *ACS Applied Materials & Interfaces* 3 (2011), 1015-1021.
- [136] Y. Wang, J.Y. Lee, T.C. Deivaraj; "Tin Nanoparticle Loaded Graphite Anodes for Li-Ion Battery Applications" *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), A1804-A1809.
- [137] G.X. Wang, J.H. Ahn, M.J. Lindsay, L. Sun, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu; "Graphite-Tin Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries" *Journal of Power Sources* 97-8 (2001), 211-215.
- [138] P. Patel, I.S. Kim, J. Maranchi, P. Kumta; "Pyrolysis of an Alkyltin/Polymer Mixture to Form a Tin/Carbon Composite for Use as an Anode in Lithium-Ion Batteries" *Journal of Power Sources* 135 (2004), 273-280.
- [139] O. Mao, J.R. Dahn; "Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries - III. Sn_2Fe : SnFe_3C Active/Inactive Composites" *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999), 423-427.
- [140] Y. Xu, Q. Liu, Y. Zhu, Y. Liu, A. Langrock, M.R. Zachariah, C. Wang; "Uniform Nano-Sn/C Composite Anodes for Lithium Ion Batteries" *Nano Letters* 13 (2013), 470-474.
- [141] T.D. Hatchard, J.R. Dahn; "Study of the Electrochemical Performance of Sputtered $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ films" *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), A1628-A1635.
- [142] L.Y. Beaulieu, K.C. Hewitt, R.L. Turner, A. Bonakdarpour, A.A. Abdo, L. Christensen, K.W. Eberman, J.L. Krause, J.R. Dahn; "The electrochemical reaction of Li with amorphous Si-Sn alloys" *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003), A149-A156.
- [143] J.S. Bowles; "Metallographic Study of the Martensite Transformation in Lithium" *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 191

- (1951), 44-46.
- [144] M. Krystian, W. Pichl; "Metallography of Alkali Metal Single Crystals" *Materials Characterization* 46 (2001), 1-9.
- [145] M. Krystian, W. Pichl; "In Situ Optical Microscopy of the Martensitic Phase Transformation of Lithium" *Physical Review B* 62 (2000), 13956-13962.
- [146] S. Dallek, D.W. Ernst, B.F. Larrick; *Lithium-Boron Alloy Anodes for Molten Salt Batteries (I)*, Progress Report, Naval Surface Weapons Center, 1978.
- [147] S. Dallek, D.W. Ernst, B.F. Larrick; *Lithium-Boron Alloy Anodes for Molten Salt Batteries (II)*, Progress Report, Naval Surface Weapons Center, 1978.
- [148] D.E. Wesolowski, M.A. Rodriguez, B.B. McKenzie, H.W. Papenguth; "Low-Hazard Metallography of Moisture-Sensitive Electrochemical Cells" *Journal of Microscopy* 243 (2011), 197-205.
- [149] J.B. Ratchford, B.E. Schuster, B.A. Crawford, C.A. Lundgren, J.L. Allen, J. Wolfenstine; "Young's Modulus of Polycrystalline $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ " *Journal of Power Sources* 196 (2011), 7747-7749.
- [150] J.B. Ratchford, B.A. Poese, C.A. Lundgren, J.L. Allen, J. Wolfenstine; *Synthesis, Elemental Analysis, and Metallographic Preparation of Lithium (Li)-Silicon (Si) Alloys*, Final Report, Army Research Laboratory, 2011.
- [151] C. Weisenberger, G. Guth, T. Bernthaler, V. Knoblauch; "New Quality Evaluation Approaches for Lithium Ion Batteries Using the Interference Layer Metallography in Combination with Quantitative Structural Analysis" *Praktische Metallographie-Practical Metallography* 51 (2014), 5-31.
- [152] S. Gorse, B. Kugler, T. Samtleben, T. Waldmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, G. Schneider, V. Knoblauch; "An Explanation of the Ageing Mechanism of Li-Ion Batteries by Metallographic and Material Analysis" *Practical Metallography* 51 (2014), 829-848.
- [153] C. Hafner, T. Bernthaler, V. Knoblauch, G. Schneider; "The Materialographic Preparation and Microstructure Characterization of Lithium Ion Accumulators" *Praktische Metallographie-Practical Metallography* 49 (2012), 75-85.
- [154] P. Maire, H. Kaiser, W. Scheifele, P. Novak; "Colorimetric Determination of Lithium-Ion Mobility in Graphite Composite Electrodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 644 (2010), 127-131.
- [155] X.Y. Song, K. Kinoshita, T.D. Tran; "Microstructural Characterization of Lithiated Graphite" *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996), L120-L123.
- [156] K. Kinoshita, J. Bonevich, X.Y. Song, T.D. Tran; "Transmission Electron Microscopy of Carbons for Lithium Intercalation" *Solid State Ionics* 86-8 (1996), 1343-1350.
- [157] A. Hightower, C.C. Ahn, B. Fultz, P. Rez; "Electron Energy-Loss spectrometry on Lithiated Graphite" *Applied Physics Letters* 77 (2000), 238-240.
- [158] S. Isobe, S. Yamada, Y.M. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima; "Microscopic characterization of metal-carbon-hydrogen composites (metal = Li, Mg)" *Journal of Applied Physics* 114 (2013), 7.
- [159] F. Wang, J. Graetz, M.S. Moreno, C. Ma, L.J. Wu, V. Volkov, Y.M. Zhu; "Chemical Distribution and Bonding of Lithium in Intercalated Graphite: Identification with

- Optimized Electron Energy Loss Spectroscopy" *Acs Nano* 5 (2011), 1190-1197.
- [160] X.H. Liu, Y. Liu, A. Kushima, S. Zhang, T. Zhu, J. Li, J.Y. Huang; "In Situ TEM Experiments of Electrochemical Lithiation and Delithiation of Individual Nanostructures" *Advanced Energy Materials* (2012), n/a-n/a.
- [161] X.H. Liu, J.W. Wang, S. Huang, F.F. Fan, X. Huang, Y. Liu, S. Krylyuk, J. Yoo, S.A. Dayeh, A.V. Davydov, S.X. Mao, S.T. Picraux, S.L. Zhang, J. Li, T. Zhu, J.Y. Huang; "In Situ Atomic-Scale Imaging of Electrochemical Lithiation in Silicon" *Nature Nanotechnology* 7 (2012), 749-756.
- [162] X.H. Liu, L.Q. Zhang, L. Zhong, Y. Liu, H. Zheng, J.W. Wang, J.H. Cho, S.A. Dayeh, S.T. Picraux, J.P. Sullivan, S.X. Mao, Z.Z. Ye, J.Y. Huang; "Ultrafast Electrochemical Lithiation of Individual Si Nanowire Anodes" *Nano letters* 11 (2011), 2251-2258.
- [163] X.H. Liu, J.Y. Huang; "In Situ TEM Electrochemistry of Anode Materials in Lithium Ion Batteries" *Energy & Environmental Science* 4 (2011), 3844-3860.
- [164] M. Gu, Y. Li, X. Li, S. Hu, X. Zhang, W. Xu, S. Thevuthasan, D.R. Baer, J.-G. Zhang, J. Liu, C. Wang; "In Situ TEM Study of Lithiation Behavior of Silicon Nanoparticles Attached to and Embedded in a Carbon Matrix" *Acs Nano* (2012),
- [165] C.M. Wang, X.L. Li, Z.G. Wang, W. Xu, J. Liu, F. Gao, L. Kovarik, J.G. Zhang, J. Howe, D.J. Burton, Z.Y. Liu, X.C. Xiao, S. Thevuthasan, D.R. Baer; "In Situ TEM Investigation of Congruent Phase Transition and Structural Evolution of Nanostructured Silicon/Carbon Anode for Lithium Ion Batteries" *Nano letters* 12 (2012), 1624-1632.
- [166] M.T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, Y. Cui; "25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries" *Advanced Materials* 25 (2013), 4966-4984.
- [167] M.H. Shao; "In Situ Microscopic Studies on the Structural and Chemical Behaviors of Lithium-Ion Battery Materials" *Journal of Power Sources* 270 (2014), 475-498.
- [168] H. Yao, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki; "Plastic Bag Method for Active Sample Loading Into Transmission Electron Microscope" *Journal of Electron Microscopy* 0 (2011), 1-4.
- [169] S. Isobe, H. Yao, Y.M. Wang, H. Kawasaki, N. Hashimoto, S. Ohnuki; "Study on Decomposition Process of NaAlH₄ by In-Situ TEM" *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), 7563-7567.
- [170] P.E. Vullum, M.P. Pitt, J.C. Walmsley, B.C. Hauback, R. Holmestad; "TEM Characterization of Pure and Transition Metal Enhanced NaAlH₄" *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), 281-289.
- [171] C.M. Andrei, J.C. Walmsley, H.W. Brinks, R. Holmestad, S.S. Srinivasan, C.M. Jensen, B.C. Hauback; "Electron-Microscopy Studies of NaAlH₄ with TiF₃ Additive: Hydrogen-Cycling Effects" *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 80 (2005), 709-715.
- [172] X.F. Zhang, X.B. Zhang, D. Bernaerts, G. Vantendeloo, S. Amelinckx, J. Vanlanduyt, H. Werner; "A Simple Preparation Method of Air-Sensitive Specimens for Transmission Electron-Microscopy Demonstrated by Rb₆C₆₀" *Ultramicroscopy* 55 (1994), 25-30.
- [173] A. Janz, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer; "Thermodynamics and Constitution of Mg-Al-Ca-Sr-Mn Alloys: Part II. Procedure for Multicomponent Key Sample Selection and Application to the Mg-Al-Ca-Sr and Mg-Al-Ca-Sr-Mn Systems" *Journal of Phase*

- Equilibria and Diffusion* 30 (2009), 157-175.
- [174] R. Schmid-Fetzer, J. Grobner; "Thermodynamic Database for Mg Alloys-Progress in Multicomponent Modeling" *Metals* 2 (2012), 377-398.
- [175] R. Schmid-Fetzer, J. Grobner; "Focused Development of Magnesium Alloys Using the Calphad Approach" *Advanced Engineering Materials* 3 (2001), 947-961.
- [176] R. Beyers, K.B. Kim, R. Sinclair; "Phase Equilibria in Metal-Gallium-Arsenic Systems: Thermodynamic Considerations for Metallization Materials" *Journal of Applied Physics* 61 (1987), 2195-2202.
- [177] R. Schmid-Fetzer; "Stability of Metal/GaAs-Interfaces: A Phase Diagram Survey" *Journal of Electronic Materials* 17 (1988), 193-200.
- [178] J. Klingbeil, R. Schmid-Fetzer; "Interaction of Metals with AlAs and InAs: Estimation of Ternary Al-As-M and In-As-M Phase Diagrams" *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 13 (1989), 367-388.
- [179] R. Beyers; "Thermodynamic Considerations in Refractory Metal-Silicon-Oxygen Systems" *Journal of Applied Physics* 56 (1984), 147-152.
- [180] W. Guertler; "Zur Fortentwicklung der Konstitutionsforschungen bei ternären Systemen" *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 154 (1926), 439-455.
- [181] B. Predel; *Heterogene Gleichgewichte - Grundlagen und Anwendungen*, 1 Edition, Steinkopff, Darmstadt, 1982.
- [182] J. Klingbeil, R. Schmid-Fetzer; "TerQuat: Approximate Prediction of Ternary and Quaternary Phase Diagrams Comprising Stoichiometric Phases" *Journal of Phase Equilibria* 13 (1992), 522-531.
- [183] A. Janz, R. Schmid-Fetzer; "Thermodynamics and Constitution of Mg-Al-Ca-Sr-Mn Alloys: Part I. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of Subsystems Mg-Ca-Sr and Al-Ca-Sr" *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 30 (2009), 146-156.
- [184] D.G. Kevorkov, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, V.V. Pavlyuk, G.S. Dmytriv, O.I. Bodak; "The Ternary Gd-Li-Mg System: Phase Diagram Study and Computational Evaluation" *Journal of Phase Equilibria* 22 (2001), 34.
- [185] J. Klingbeil, R. Schmid-Fetzer; "Phase Equilibria in Some In-As-Metal and Al-As-Metal Systems" *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 18 (1994), 429-440.
- [186] S.L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y.A. Chang, X.Y. Yan, F.Y. Xie, R. Schmid-Fetzer, W.A. Oates; "The PANDAT Software Package and its Applications" *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 26 (2002), 175-188.
- [187] U. Ruschewitz, R. Pöttgen; "Structural Phase Transition in Li_2C_2 " *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 625 (1999), 1599-1603.
- [188] M. Drüe, M. Seyring, A. Kozlov, X. Song, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; "Thermodynamic Stability of Li_2C_2 and LiC_6 " *Journal of Alloys and Compounds* 575 (2013), 403-407.
- [189] R. Nesper, H.G. Vonschnering, J. Curda; " $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, eine Verbindung mit trigonal-planaren Si_4 -Clustern und isometrischen Si_5 -Ringern" *Chemische Berichte* 119 (1986), 3576-3590.

- [190] J.B. Ratchford, B.A. Crawford, J. Wolfenstine, J.L. Allen, C.A. Lundgren; "Young's Modulus of Polycrystalline $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ Using Nanoindentation Testing" *Journal of Power Sources* 211 (2012), 1-3.
- [191] D. Thomas, M. Abdel-Hafiez, T. Gruber, R. Hüttl, J. Seidel, A.U.B. Wolter, B. Büchner, J. Kortus, F. Mertens; "The Heat Capacity and Entropy of Lithium Silicides over the Temperature Range from (2 to 873) K" *The Journal of Chemical Thermodynamics* 64 (2013), 205-225.
- [192] V.B. Voitovich, V.A. Lavrenko, V.M. Adejev, E.I. Golovko; "High-Temperature Oxidation of Tantalum of Different Purity" *Oxidation of Metals* 43 (1995), 509-526.
- [193] A. Warren, A. Nylund, I. Olefjord; "Oxidation of Tungsten and Tungsten Carbide in Dry and Humid Atmospheres" *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 14 (1996), 345-353.
- [194] D. Mirković, R. Schmid-Fetzer; "Solidification Curves for Commercial Mg Alloys Determined from Differential Scanning Calorimetry with Improved Heat-Transfer Modeling" *Metallurgical and Materials Transactions A* 38 (2007), 2575-2592.
- [195] M. Drüe, M. Seyring, A. Grasemann, M. Rettenmayr; "Materialographic Preparation of Lithium-Carbon Intercalation Compounds" *Practical Metallography* 53 (2016), 745-759.
- [196] L. Lutterotti, S. Matthies, H. Wenk; in: "MAUD (Material Analysis Using Diffraction): A User-Friendly Java Program for Rietveld Texture Analysis and More", Proceeding of the twelfth international conference on textures of materials (ICOTOM-12), 1999, 1599.
- [197] P. Trucano, R. Chen; "Structure of Graphite by Neutron Diffraction" *Nature* 258 (1975), 136-137.
- [198] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Berken, C. Genzel; *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2nd Edition, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [199] R.W.G. Wyckoff; in *Crystal Structures*, Vol. 1, Interscience Publishers, New York, 1963, 7-83.
- [200] B. Fultz, J. Howe; *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 3rd Edition, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2008.
- [201] G.C. Capitani, S. Di Pierro, G. Tempesta; "The 6H-SiC Structure Model: Further Refinement from SCXRD Data from a Terrestrial Moissanite" *American Mineralogist* 92 (2007), 403-407.
- [202] R. Hoppe, K. Bernet, A. Möller; "Einkristall-Synthese hochschmelzender Oxyde bei niedrigerer Temperatur: $\gamma\text{-Li}_4[\text{SiO}_4]$ — ohne Fehlordnung, isotyp mit $\text{Na}_4[\text{SnO}_4]$. (Was heißt 'Isotypie'?)" *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 629 (2003), 1285-1293.
- [203] J. Cabana, C.D. Ling, J. Oró-Solé, D. Gautier, G. Tobías, S. Adams, E. Canadell, M.R. Palacín; "Antifluorite-Type Lithium Chromium Oxide Nitrides: Synthesis, Structure, Order, and Electrochemical Properties" *Inorganic Chemistry* 43 (2004), 7050-7060.
- [204] A. Satoh, N. Takami, T. Ohsaki; "Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphitized Carbons" *Solid State Ionics* 80 (1995), 291-298.

- [205] R.E. Franklin; "Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons" *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* 209 (1951), 196-&.
- [206] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus; "Intercalation Compounds of Graphite" *Advances in Physics* 30 (1981), 139-326.
- [207] T. Zheng, J.R. Dahn; "Effect of Turbostratic Disorder on the Staging Phase Diagram of Lithium-Intercalated Graphitic Carbon Hosts" *Physical Review B* 53 (1996), 3061-3071.
- [208] M. Drüe, M. Seyring, M. Rettenmayr; "Phase Formation and Microstructure in Lithium-Carbon Intercalation Compounds During Lithium Uptake and Release" *Journal of Power Sources* 353 (2017), 58-66.
- [209] R. Janot, J. Conard, D. Guerard; "Ball Milling: A New Route for the Synthesis of Superdense Lithium GICs" *Carbon* 39 (2001), 1931-1934.
- [210] V.A. Nalimova, D. Guérard, M. Lelaurain, O.V. Fateev; "X-Ray Investigation of Highly Saturated Li-Graphite Intercalation Compound" *Carbon* 33 (1995), 177-181.
- [211] K. Persson, V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, Y. Hinuma, Y.S. Meng, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, G. Ceder; "Lithium Diffusion in Graphitic Carbon" *Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010), 1176-1180.
- [212] M. Otero, A. Sigal, E.M. Perassi, D. Barraco, E.P.M. Leiva; "Statistical Mechanical Modeling of the Transition Stage II \rightarrow Stage I of Li-Ion Storage in Graphite. A Priori vs Induced Heterogeneity" *Electrochimica Acta* 245 (2017), 569-574.
- [213] A. Kozlov, M. Seyring, M. Drüe, M. Rettenmayr, R. Schmid-Fetzer; "The Li-C Phase Equilibria" *International Journal of Materials Research* 104 (2013), 1066-1078.
- [214] S.-M. Liang, M. Drüe, A. Kozlov, M. Rettenmayr, R. Schmid-Fetzer; "Key experiments and challenging thermodynamic modeling of the Li-Si-C system" *Journal of Alloys and Compounds* 698 (2017), 743-753.
- [215] A.P. Savchenkova, S.A. Kshnyakina, A.F. Maiorova, S.N. Mudretsova, L.A. Monyakina, V.V. Avdeev; "Thermal Properties of Lithium Carbide and Lithium-Intercalated Graphite" *Inorganic Materials* 33 (1997), 1103-1105.
- [216] M. Drüe, A. Kozlov, M. Seyring, X. Song, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; "Phase formation in the ternary system Li-Si-C" *Journal of Alloys and Compounds* 653 (2015), 474-479.
- [217] J. Lacaze, B. Sundman; "An Assessment of the Fe-C-Si System" *Metallurgical Transactions A* 22 (1991), 2211-2223.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Li-Ionen-Akkumulators.	4
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Struktur von a) Graphit mit ABABA Stapelfolge der Graphenlagen; b) LiC_6 mit AAAAAA Stapelfolge und interkalierten Li-Ionen (blau); c) Projektion entlang der c-Achse mit Li-Positionen in LiC_6	5
Abbildung 3: Li-Graphit-Interkalationsphasen, verschiedene mögliche Stadien (stages), geordnet nach steigendem Li-Gehalt von links nach rechts. Li-Überstrukturen sind durch gestrichelte senkrechte Linien verdeutlicht.	7
Abbildung 4: a) Al-Li-Phasendiagramm nach [65]; b) Entwicklung des Elektrodenpotentials (hier relativ zum Standardpotential des Redoxpaares Li/Li^+) einer Al-Li-Elektrode in Abhängigkeit ihres Li-Gehaltes bei 423 °C, erhalten durch coulometrische Titration [61].....	9
Abbildung 5: Binäre Phasendiagramme mit Li: a) Li-Si [99]; b) Li-Sn [100].	12
Abbildung 6: Isothermer Schnitt des ternären Systems Li-Si-C bei 25 °C, berechnet mittels Extrapolation aus den binären Randsystemen.	19
Abbildung 7: Isothermer Schnitt des ternären Systems Li-Sn-C bei 25 °C, berechnet mittels Extrapolation aus den binären Randsystemen.	20
Abbildung 8: Isothermer Schnitt des ternären Systems Li-Sn-Si bei 25 °C, berechnet mittels Extrapolation aus den binären Randsystemen.	21
Abbildung 9: Versuchsaufbau zur Synthese von Li-Legierungen; a) Handschuhbox mit hochreiner Ar-Atmosphäre; b) Muffelofen und Waage in der Handschuhbox.	22
Abbildung 10: Versuchsaufbau bei der Synthese der binären Li-Verbindungen: a) Li-Graphit-Interkalationsphasen (LiC_6); b) alle weiteren Li-Verbindungen; c) Stahltiegel mit Deckel, verwendet sowohl für Synthese als auch für Wärmebehandlungen.	23
Abbildung 11: Li-Graphit-Interkalationsphasen: a) LiC_6 -Platten mit charakteristischer goldgelber Farbe; b) Probe mit Li-Gradient, eingeteilt in sieben zu untersuchende Bereiche unterschiedlicher Farbe und Li-Konzentration; höchster Li-Gehalt in Bereich 1, niedrigster Li-Gehalt in Bereich 7.....	25
Abbildung 12: Vorgehensweise zur Gefügecharakterisierung von Li-Graphit-Interkalationsphasen: a) materialographische Präparation in der Handschuhtasche; b) Untersuchung im Lichtmikroskop.	32
Abbildung 13: Röntgendiffraktogramme von a) den als Ausgangsmaterial verwendeten	

Graphitplatten; und b) einer polierten LiC_6 -Probe, mit (blau bzw. dunkelgelb) und ohne (schwarz bzw. hellgelb) internem Standard; die Kurven im unteren Bildbereich zeigen aus Strukturdaten berechnete Diffraktogramme von Graphit [197] und LiC_6 [33] nach Modifikation des Gitterparameters c, sowie Si [110] und Sn [199]. 36

Abbildung 14: Vorkehrungen für den kontaminationsfreien Transfer von TEM-Proben: a) TEM-Halter in zwei mit Ar gefluteten Beuteln; b) Handschuhtasche an TEM-Schleuse. 38

Abbildung 15: Röntgendiffraktogramme der Ausgangsmaterialien bei der Untersuchung des Li-C-Systems; a) Li_2C_2 ; b) LiC_6 ; gemessene Kurven sind schwarz, aus Strukturdaten [33, 187] berechnete Kurven blau dargestellt. 39

Abbildung 16: a) DSC-Kurven von Li_2C_2 mit zwei Durchgängen, Aufheizrate 5 K/min; b) Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Li_2C_2 vor und nach DSC, kein Unterschied der Phasenzusammensetzung im Diffraktogramm erkennbar. 40

Abbildung 17: a) DSC-Kurven von LiC_6 mit zwei Durchgängen mit der Aufheizrate 1 K/min; b) Vergleich der Röntgendiffraktogramme von LiC_6 vor DSC (orangefarbene Kurve), nach einem Durchgang (Aufheizrate 5 K/min, blaue Kurve) und nach zwei Durchgängen (Aufheizrate 1 K/min, schwarze Kurve). 41

Abbildung 18: Röntgendiffraktogramme von bei 330 °C langzeitwärmebehandelten Li-C-Proben; a) Gemisch aus Graphit und Li_2C_2 , nicht wärmebehandelt (schwarz) und nach 500 h Wärmebehandlung (grau); b) LiC_6 nach 72 h Wärmebehandlung 42

Abbildung 19: Röntgendiffraktogramme von bei 550 °C langzeitwärmebehandelten LiC_6 -Proben; 72 h im Stahltiegel (schwarz); 192 h im zugeschweißten Ta-Tiegel (grau). 43

Abbildung 20: Röntgendiffraktogramme von LiC_6 -Proben im Ausgangszustand, nach materialographischer Präparation und nach Wärmebehandlungen sowie vom Ausgangsmaterial Graphit, angeordnet mit zunehmender Wärmebehandlungszeit von oben nach unten; die gestrichelten Kurven sind aus Strukturdaten von LiC_6 [33], LiC_{12} [33] und Graphit [197] berechnet, der Gitterparameter c wurde für Graphit und LiC_6 angepasst. 44

Abbildung 21: Gefügebilder von Li-Graphit-Interkalationsphasen und Graphit, abnehmender Li-Gehalt von a) nach d); a) nach Politur; b) nach 72 h Wärmebehandlung bei 330 °C; c) nach 96 h Wärmebehandlung bei 330 °C; d) bei der Herstellung der Li-C-Proben verwendetes Graphit. 45

Abbildung 22: Röntgendiffraktogramme der Li-C-Probe mit Li-Gradient, angeordnet nach abnehmendem Li-Gehalt von oben nach unten; gestrichelte Kurven sind aus Strukturdaten berechnet [33]; der Wert des Gitterparameters c von LiC_6 wurde auf

3,64 Å korrigiert.....	48
Abbildung 23: Gefügebilder unterschiedlicher Bereiche der Li-C-Probe mit Li-Gradient; abnehmender Li-Gehalt von a) (Bereich 1) nach f) (Bereich 6).....	49
Abbildung 24: Gitterkonstanten von LiC_6 und LiC_{12} in Abhängigkeit des Li-gehaltes: a) wärmebehandelte LiC_6 -Proben mit verschiedenen Wärmebehandlungszeiten bei 330 °C; b) Probe mit Li-Gradient, geordnet von hohen Li-Gehalt (Bereich 1) hin zu niedrigem Li-Gehalt (Bereich 7).....	50
Abbildung 25: Röntgendiffraktogramme der für die Einstellung ternärer Zusammensetzungen verwendeten binären Li-Legierungen. Gemessene Kurven sind schwarz dargestellt, aus Kristallstrukturdaten berechnete Diffraktogramme blau. a) Li_2C_2 , Strukturdaten aus [187]; b) Li_7Si_3 [109]; c) $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [110]; d) $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ [80]; e) $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [108]; f) Li_7Sn_2 [112]......	52
Abbildung 26: Röntgendiffraktogramm des verwendeten SiC, gemessene Kurve ist schwarz, aus Strukturdaten[201] berechnete Kurve blau dargestellt.	53
Abbildung 27: Messergebnisse zur Zusammensetzung 1, Ausgangsmaterialien $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_2C_2 , SiC; a) DSC-Kurven Probe A, dritter Durchgang; b) Diffraktogramm Probe A nach DSC; c) DSC-Kurve Probe B nach vorangegangener Wärmebehandlung bei 650 °C für 96 h, erster und dritter Durchgang; d) Diffraktogramme Probe B nach Wärmebehandlung (grau, B) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, B2).	54
Abbildung 28: Messergebnisse zur Zusammensetzung 1, Ausgangsmaterialien $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, Li_2C_2 , SiC; a) DSC-Kurve Probe C nach vorangegangener Wärmebehandlung 630 °C 96 h, erster und dritter Durchgang; b) Diffraktogramme Probe C nach Wärmebehandlung (grau) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz).	55
Abbildung 29: Messergebnisse zur Zusammensetzung 2, Ausgangsmaterialien $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$, Li_2C_2 ; a) DSC-Kurven Probe D, dritter Durchgang; b) Diffraktogramm Probe D nach DSC; c) DSC-Kurven Probe E nach vorangegangener Wärmebehandlung 630 °C 96 h, erster und dritter Durchgang; d) Diffraktogramme Probe E nach Wärmebehandlung (grau, E) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, E2).....	57
Abbildung 30: Messergebnisse zur Zusammensetzung 3, Ausgangsmaterialien $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 , Graphit; a) DSC-Kurven Probe F nach vorangegangener Wärmebehandlung 650 °C 96 h, erster und dritter Durchgang; b) Diffraktogramme Probe F nach Wärmebehandlung (grau, F) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, F2).....	59

- Abbildung 31:** Diffraktogramm von Probe G: Li-Si-C, Zusammensetzung 3 (55 at% Li; 20 at% Si; 25 at% C), nach Wärmebehandlung bei 650 °C für 500h; zur eindeutigen Zuordnung sind berechnete Diffraktogramme von Li_7Si_3 (blau)[109] und $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ (rot) [108] mit dargestellt. 60
- Abbildung 32:** a) TEM-Hellfeldbild von Probe G; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [187] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_2C_2 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches..... 61
- Abbildung 33:** a) TEM-Hellfeldbild von Probe G; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [109] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_7Si_3 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches..... 61
- Abbildung 34:** a) TEM-Hellfeldbild von Probe G; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [202] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_4SiO_4 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches..... 62
- Abbildung 35:** a) TEM-Hellfeldbild von Probe G; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimuthale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogrammes mit aus Strukturdaten [203] der zugeordneten Phase Li_2O berechnetem Diffraktogramm (grün). 63
- Abbildung 36:** Messergebnisse zur Zusammensetzung 4, Ausgangsmaterialien Li_7Sn_2 , Li_2C_2 ; a) DSC-Kurven Probe H nach Wärmebehandlung bei 650 °C für 96 h, erster und dritter Durchgang; b) Diffraktogramme Probe H nach Wärmebehandlung (grau, H) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, H2)..... 64
- Abbildung 37:** a) TEM-Hellfeldbild von Probe H; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [187] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_2C_2 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches..... 65
- Abbildung 38:** a) TEM-Hellfeldbild von Probe H; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben

Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [112] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_7Sn_2 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches..... 66

Abbildung 39: a) TEM-Hellfeldbild von Probe H; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimutale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogrammes mit aus Strukturdaten [197] der zugeordneten Phase Graphit berechnetem Diffraktogramm (blau)..... 67

Abbildung 40: Messergebnisse zur Zusammensetzung 5, Ausgangsmaterialien Li_2C_2 , Sn; a) DSC-Kurven Probe I, erster Durchgang (nur Aufheizen) und dritter Durchgang; b) Diffraktogramm Probe I nach DSC; c) DSC-Kurven Probe K nach Wärmebehandlung bei 630 °C für 96 h, erster und dritter Durchgang; d) Diffraktogramme Probe K nach Wärmebehandlung (grau, K) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, K2)..... 68

Abbildung 41: a) TEM-Hellfeldbild von Probe K; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimutale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogrammes mit aus Strukturdaten [197] der zugeordneten Phase Graphit berechnetem Diffraktogramm (blau)..... 71

Abbildung 42: a) TEM-Hellfeldbild von Probe K; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimutale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogrammes mit aus Strukturdaten der zugeordneten Phasen Li_2O (grün) [203] und Graphit (blau)[197] berechnetem Diffraktogramm. 72

Abbildung 43: Messergebnisse zur Zusammensetzung 6, Ausgangsmaterialien Li_7Sn_2 , Si; a) DSC-Kurven Probe L nach Wärmebehandlung bei 550 °C für 168 h, erster und dritter Durchgang, kleine Abbildung zeigt vergrößerten Ausschnitt der DSC-Kurven mit gering ausgeprägten Signalen bei 441 °C und 597 °C; b) Diffraktogramme Probe L nach Wärmebehandlung (grau, L) sowie nach Wärmebehandlung und anschließendem DSC (schwarz, L2)..... 73

Abbildung 44: a) TEM-Hellfeldbild von Probe L; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [115] berechnetem

Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_7Sn_3 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches..... 74

Abbildung 45: a) TEM-Hellfeldbild von Probe L; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimutale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogrammes mit aus Strukturdaten [203] der zugeordneten Phase Li_2O berechnetem Diffraktogramm (grün). 75

Abbildung 46: a) TEM-Hellfeldbild von Probe L2; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) Beugungsbild (SAED) desselben Bereiches (schwarze Punkte), überlagert mit aus Strukturdaten [115] berechnetem Beugungsbild der zugeordneten Phase Li_7Sn_3 (rote Punkte); c) EDX-Spektrum des untersuchten Probenbereiches..... 76

Abbildung 47: a) TEM-Hellfeldbild von Probe L2; der mittels SAED untersuchte Probenbereich ist mit einem Kreis gekennzeichnet; b) EDX-Spektrum desselben Bereiches; c) zugehöriges Beugungsbild (SAED), überlagert mit durch azimutale Integration erhaltenem Diffraktogramm (rot); d) Vergleich des Diffraktogrammes mit aus Strukturdaten [203] der zugeordneten Phase Li_2O berechnetem Diffraktogramm (grün). 76

Abbildung 48: Schematische Darstellung der beobachteten Li-GICs, a) Li-Interkalation (Probe mit Li-Gradient), Bildung von superdense stage 2 und pseudo stage 1; b) Li-Deinterkalation bei Wärmebehandlung, Bildung von dilute layers stage 1..... 84

Abbildung 49: Ausschnitte aus den aktuellen binären Phasendiagrammen; mit Glühtemperaturen 550 °C und 650 °C (grüne gestrichelte Linien); a) Li-Si [92]; b) Li-Sn[100]..... 93

Abbildung 50: Mittels Extrapolation aus den binären Randsystemen erhaltene isotherme Schnitte der ternären Phasendiagramme bei der jeweiligen Glühtemperatur mit den verwendeten Probenzusammensetzungen: a) Li-Sn-C, 650 °C; b) Li-Sn-Si, 550 °C.... 95

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der intermetallischen Phasen in den Systemen Li-Si und Li-Sn.....	13
Tabelle 2: Binäre Randsysteme, die für die Berechnung vorläufiger ternärer Systeme verwendet wurden, mit zugehöriger Quelle.....	18
Tabelle 3: Untersuchte Probenzusammensetzungen, Ausgangsmaterialien und erwartete Gleichgewichtsphasen in den ternären Systemen Li-SiC, Li-Sn-C und Li-Si-Sn.	22
Tabelle 4: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten binären Phasen.	23
Tabelle 5: Herstellungsparameter der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten binären Li-Legierungen.	27
Tabelle 6: Übersicht über die binären Li-C-Proben, die mittels Wärmebehandlung oder DSC untersucht wurden.....	29
Tabelle 7: Übersicht über die Proben mit ternärer Zusammensetzung, die mittels Wärmebehandlung und/oder DSC untersucht wurden.	30
Tabelle 8: Proben mit ternärer Zusammensetzung, die im TEM untersucht wurden.	37
Tabelle 9: DSC-Signale im System Li-Si-C, Zusammensetzung 1.	56
Tabelle 10: DSC-Signale im System Li-Si-C, Zusammensetzung 2.	58
Tabelle 11: DSC-Signale im System Li-Si-C, Zusammensetzung 3.	59
Tabelle 12: beobachtete DSC-Signale im System Li-Sn-C, Zusammensetzung 4.	65
Tabelle 13: beobachtete DSC-Signale im System Li-Sn-C, Zusammensetzung 5.	70
Tabelle 14: beobachtete DSC-Signale im System Li-Sn-Si, Zusammensetzung 6.....	74
Tabelle 15: Vergleich der identifizierten Phasen der Proben, die sowohl mittels XRD und SAED untersucht wurden.	77

Thesen zur Dissertation

1. Es wurden Methoden zur kontaminationsfreien Präparation und zum Transfer empfindlicher Li-haltiger Legierungen entwickelt, was erstmals die Charakterisierung des Gefüges von Li-Graphit-Interkalationsphasen (Li-GICs) im Lichtmikroskop sowie von Li-haltigen Phasen mit kleinem Volumenanteil in den ternären Systemen im Transmissionslektronenmikroskop ermöglicht.
2. Die Phasenbildung bei der Interkalation und Deinterkalation von Li in Graphit verläuft nicht in allen Aspekten symmetrisch, die beobachteten "intermediate stages" unterscheiden sich bei den zwei Prozessen.
3. In den Li-C-Proben sind nur bei hohen Li-Gehalten zwei verschiedene Li-GICs gleichzeitig im Diffraktogramm und im Gefügebild nachweisbar, bei niedrigeren Li-Gehalten sind die Proben einphasig.
4. Die Gefügebilder und Röntgendiffraktogramme zeigen klar, dass es sich bei LiC_{12} um eine Phase mit variablem Li-Gehalt handelt, welche sich wie ein Mischkristall von Li in Graphit verhält.
5. Wärmbehandlungsexperimente und Untersuchungen mittels thermischer Analyse belegen, dass es sich bei LiC_6 und Li-GICs mit niedrigerem Li-Gehalt nicht um thermodynamisch stabile Phasen handelt, Li_2C_2 dagegen thermodynamisch stabil ist.
6. Die Röntgendiffraktogramme der bei 550 °C wärmebehandelten LiC_6 -Proben zeigen, dass Graphit bei diesen Temperaturen eine Löslichkeit für Li aufweist.
7. Die bei der Untersuchung der ternären Systeme detektierten Phasen weichen deutlich von denen ab, die durch Extrapolation aus den binären Randsystemen vorhergesagt werden. Dies zeigt, dass im untersuchten System eine Bestimmung der ternären Systeme nur mittels Berechnung aus den binären Randsystemen nicht ausreichend für die Bestimmung ternärer Phasendiagramme ist und diese gezielt experimentell untersucht werden müssen.
8. Das ternäre Li-Si-C-System enthält ein Dreiphasengleichgewicht aus Li_7Si_3 , SiC und Li_2C_2 . Die Bildung der Li_7Si_3 -Phase wurde in allen Experimenten zu diesem System beobachtet, unabhängig von den als Ausgangsmaterialien verwendeten binären Li-Si-Phasen.
9. Die Bildung von ternären Phasen wurde in keinem der untersuchten ternären Systeme beobachtet.
10. Die Li_7Sn_2 -Phase wandelt sich bei einer Temperatur unterhalb ihres eigentlichen Schmelzpunktes um, wenn eine dritte Komponente (Si oder C) zugegeben wird.
11. Im System Li-Sn-C hat sich während Langzeitwärmebehandlungen von bis zu 96 h kein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt. Nach den Experimenten wurden bis zu 5 Phasen gleichzeitig in der Probe detektiert. Im System Li-Si-Sn ist aufgrund der schwierigen Detektierbarkeit einzelner Phasen keine abschließende Aussage über ein Vorliegen des thermodynamischen Gleichgewichtes möglich. Beide Systeme bedürfen einer weiteren, detaillierten Untersuchung.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge

Beiträge in Fachzeitschriften

1. H. Engelhardt, B. Hallstedt, M. Drüe, A. Löffler, M. Schick, M. Rettenmayr; Solvus Composition Paths in Multicomponent Alloys-Experimental Approach and Correlation with Calphad Calculations for the Example Al-Mg-Si, *Advanced Engineering Materials*, 14 (2012) 319-323.
2. W.W. Xu, X.Y. Song, M. Seyring, J.T. He, M. Drüe, M. Rettenmayr; Excess volume in nanocrystalline lithium-carbon system, *Micro & Nano Letters*, 8 (2013) 147-150.
3. M. Drüe, M. Seyring, A. Kozlov, X. Song, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; Thermodynamic stability of Li_2C_2 and LiC_6 , *Journal of Alloys and Compounds*, 575 (2013) 403-407.
4. A. Kozlov, M. Seyring, M. Drüe, M. Rettenmayr, R. Schmid-Fetzer; The Li-C phase equilibria, *International Journal of Materials Research*, 104 (2013) 1066-1078.
5. H. Bernhardt, C. Katzer, A. Undisz, M. Drüe, M. Rettenmayr, I. Uschmann, F. Schmid; Characterization of self-organized crystalline Au nanoparticles embedded in epitaxially grown SrTiO_3 , *Journal of Materials Research*, 30 (2015) 973-980.
6. M. Drüe, A. Kozlov, M. Seyring, X. Song, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; Phase formation in the ternary system Li-Si-C, *Journal of Alloys and Compounds*, 653 (2015) 474-479.
7. D. Liu, J. Stötzl, M. Seyring, M. Drüe, X. Li, R. Schmechel, M. Rettenmayr; Anisotropic n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ Thermoelectric Material Produced by Seeding Zone Melting and Solid State Transformation, *Crystal Growth & Design*, 16 (2016) 617-624.
8. M. Drüe, M. Seyring, A. Grasemann, M. Rettenmayr; Materialographic Preparation of Lithium-Carbon Intercalation Compounds, *Practical Metallography*, 53 (2016) 745-759.
9. S.-M. Liang, M. Drüe, A. Kozlov, M. Rettenmayr, R. Schmid-Fetzer; Key experiments and challenging thermodynamic modeling of the Li-Si-C system, *Journal of Alloys and Compounds*, 698 (2017) 743-753.
10. M. Drüe, S.-M. Liang, M. Seyring, A. Kozlov, X. Song, M. Rettenmayr, R. Schmid-Fetzer; Phase formation in alloy-type anode materials in the quaternary system Li-Sn-Si-C, *International Journal of Materials Research*, 108 (2017) 933-941.
11. M. Drüe, M. Seyring, M. Rettenmayr; Phase formation and microstructure in lithium-carbon intercalation compounds during lithium uptake and release, *Journal of Power Sources*, 353 (2017) 58-66.
12. M. Seyring, M. Drüe, A. Kozlov, S.-M. Liang, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; Phase formation in the ternary systems Li-Sn-C and Li-Sn-Si, *Thermochimica Acta*, 659, (2018) 34-38.

Beiträge in Konferenzbänden

1. C. Katzer, M. Westerhausen, P. Naujok, H. Bernhardt, G. Schmidl, W. Fritzsche, A. Undisz, M. Drüe, M. Rettenmayr, F. Schmidl, Matrix induced in-situ growth of crystalline Au nanoparticles for photonic applications, in: SPIE NanoScience + Engineering, SPIE, 2013, 9.
2. M. Drüe, M. Seyring, A. Grasemann, M. Rettenmayr; Präparation und Gefüge in Lithium-Kohlenstoff-Legierungen, in: Sonderbände der Praktischen Metallographie, 45 (2013) 55-60.

Fachvorträge

1. M. Drüe, M. Seyring, A. Kozlov, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; *Phase stability of Lithium-Carbon alloys – experimental study*, WeNDeLIB-Workshop, Goslar, 14.-17.01.2013.
2. M. Drüe, M. Seyring, A. Grasemann, M. Rettenmayr; *Präparation und Gefüge von Lithium-Kohlenstoff-Legierungen*, 47. Materialographie-Tagung, Friedrichshafen, 18.-20.09.2013.
3. M. Drüe, A. Kozlov, M. Seyring, X. Song, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; *Phase stabilities in ternary Li-Si-C alloys*, Materials Science and Engineering, Darmstadt, 23.-25.09.2014.
4. M. Drüe, A. Kozlov, M. Seyring, X. Song, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; *Phase formation in alloy-type lithium storage anode materials with C, Si and Sn*, WeNDeLIB-Workshop, Neunkirchen, 10.-14.11.2014.
5. M. Drüe, A. Kozlov, M. Seyring, X. Song, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; *The ternary Li-Si-C phase diagram*, Euromat, Warschau, 20.-24.09.2015.
6. M. Drüe, A. Kozlov, S.-M. Liang, M. Seyring, X. Song, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; *Phase stabilities in the system Li-Si-Sn-C – an experimental study*, Materials Science and Engineering, Darmstadt, 27.-29.09.2016.
7. M. Drüe, A. Kozlov, S.-M. Liang, M. Seyring, X. Song, R. Schmid-Fetzer, M. Rettenmayr; *Synthesis and characterization of key alloys in the Li-Si-Sn-C system*, WeNDeLIB-Abschlusskolloquium, Karlsruhe, 23.-25.11.2016.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorgelegte Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Nutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

1. Dr. Artem Kozlov (TU Clausthal, Institut für Metallurgie): Durchführung der DSC-Messungen inklusive Einschweißen der Proben in Ta- oder W-Tiegel, sowie Wärmebehandlung von LiC_6 im verschweißten Tiegel für 192 h. Berechnung der vorläufigen ternären Phasendiagramme Li-Si-C und Li-Sn-C mittels Extrapolation.
2. Prof. Dr. Rainer Schmid-Fetzer (TU Clausthal, Institut für Metallurgie): Berechnung des vorläufigen ternären Phasendiagrammes Li-Sn-Si mittels Extrapolation sowie Auswahl der zu untersuchenden ternären Probenzusammensetzungen.
3. Dr. Martin Seyring (FSU Jena, Otto-Schott-Institut für Materialforschung): Durchführung und Auswertung von TEM-Untersuchungen in den ternären Systemen.
4. Johannes Wilke (FSU Jena, Otto-Schott-Institut für Materialforschung): Materialographische Präparation des Graphits.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt. Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, 10.01.2018

.....
Martin Drüe

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, den Personen zu danken, die mich während der Entstehung dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Markus Rettenmayr, für die konstruktive, kritische und dabei stets ermutigende Begleitung meiner Forschungsarbeit. Vor allem die zahlreichen Ratschläge und offen geführten fachlichen Diskussionen haben mir für verschiedene Lösungsmöglichkeiten anspruchsvoller wissenschaftlicher Fragestellungen erst die Augen geöffnet.

Prof. Schmid-Fetzer, Artem Kozlov und Song-Mao Liang von der TU Clausthal danke ich für das Einbringen ihrer umfangreichen Kenntnisse der Werkstoffthermodynamik in unser Verbundprojekt, die Berechnung der vorläufigen ternären Phasendiagramme, die Unterstützung bei der Auswahl der Probenzusammensetzungen, die Durchführung der DSC-Messungen sowie allgemein für die sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen des Verbundprojektes, welche zu einer Vielzahl von Ergebnissen führte.

Weiterhin danke ich allen weiteren Mitgliedern des DFG-Schwerpunktprogrammes 1473 für die hervorragende Atmosphäre und die vielen ertragreichen Fachgespräche über Lithium-Materialien während der zahlreichen Workshops und Summer Schools. Besonders hervorzuheben sind hierbei Robert Adam und Daniel Thomas von der TU Freiberg.

Der gesamten Arbeitsgruppe Metallische Werkstoffe gilt großer Dank für das ausgezeichnete Arbeitsklima sowie die zahlreiche Hilfestellungen, Ideen, Tipps, Rückmeldungen und fachlichen Diskussionen. Ganz besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle Martin Seyring für die vielen wissenschaftlichen Anmerkungen und die Unterstützung bei der Bearbeitung des Lithium-Projektes, die Durchführung von TEM-Messungen sowie die Unterstützung bei von mir durchgeführten TEM-Untersuchungen und für die vielen aufmunternden Worte. Johannes Wilke danke ich für die materialographische Präparation des Graphits und die vielen nützlichen Hinweise die Materialographie betreffend. Zudem danke ich den Mitarbeitern der Institutswerkstatt am OSIM für ihre stets lösungsorientierte Arbeitsweise. Bei Aaron Grasemann und Maher Kouli bedanke ich mich für die Durchführung der Experimente im Rahmen ihrer Bachelorarbeit bzw. ihres Forschungsbelegs, welche grundlegend bei der Entwicklung einer Methode zur materialographischen Präparation von Li-C-Legierungen waren.

Gerhard Daut und Christian Stötzel von der FSU Jena danke ich für die Einführung in die Benutzung des Röntgendiffraktometers. Ferner möchte ich mich bei Prof. Ronning sowie seinen Mitarbeitern Steffen Wolf und Philipp Schöppe für die Einführung in die Probenpräparation mittels Ionenfeinstrahl bedanken, auch wenn sich diese Methode letztendlich als ungeeignet für die Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Proben erwiesen hat.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, für die vielfältige Unterstützung während der gesamten Promotionsphase. Vor allem der moralische Beistand und das mir entgegengebrachte Verständnis sind nicht hoch genug einzuschätzen.

Außerdem danke ich meinen Freunden im 13. Sonnensystem.